Untersuchungen an Cyclopropanverbindungen

Reaktionen von Cyclopropylcarbinylderivaten und Homoallylhalogeniden

Umsetzungen von Cyclopropanverbindungen mit Fluorwasserstoff

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften
der
Mathematisch-naturwissenschaftlichen Fakultät
der
Eberhard-Karls-Universität
zu Tübingen

vorgelegt von
HEINZ EGGENSPERGER
aus Kirchhausen

1963

7420

Untersuchungen an Cyclopropanverbindungen

Reaktionen von Cyclopropylcarbinylderivaten und Homoallylhalogeniden

Umsetzungen von Cyclopropanverbindungen mit Fluorwasserstoff

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften
der
Mathematisch-naturwissenschaftlichen Fakultät
der
Eberhard-Karls-Universität
zu Tübingen

vorgelegt von

HEINZ EGGENSPERGER

aus Kirchhausen

1963

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Tag der mündlichen Prüfung: 14.2.1963

Dekan: Prof.Dr. K.G. Grell
1.Berichterstatter: Prof.Dr.Dr.h.c.W.Hückel
2.Berichterstatter: Prof.Dr. E. Müller

Fotodruck PRÄZIS · Tübingen

Meinen Lehrern, Herrn Professor Dr.Dr.h.c. Walter Hückel und Herrn Privatdozent Michael Hanack möchte ich für Anleitung und Unterstützung dieser Arbeit herzlich danken.

Besonderer Dank gilt meiner verstorbenen Mutter. Ohne ihre Hilfe wäre mir das Studium nicht möglich gewesen.

Inhaltsverzeichnis

	Seite
Theoretischer Teil	7
Einleitung	8
Erster Teil	1o
1,3-Wechselwirkung	1o
I. Umsetzungen von Methylcyclopropyl- (Ia), Dicyclopropyl- (Ib), 2-Methyldicyclopropyl- (Ic), Methyldicyclopropyl- (Id) und Tricyclopropylcarbinol (Ie) mit Phosphorpentachlorid, -trichlorid, -tribromid, Salzsäure und Bromwasserstoff.	1o
II. Kinetisch kontrollierte Carbenium-Reaktionen bei Dicyclopropylcarbinylderivaten.	26
III. Beteiligung der Doppelbindung an nucleophilen Substitutionsreaktionen und Umlagerungen der Homoallylderivate.	33
IV. Darstellung und Eigenschaften von Verbindungen, die in Konjugation zu zwei oder drei konjugierten Doppelbindungen einen Dreiring besitzen.	47
V. Substitutionsreaktionen am Cyclopropanring.	54
Zweiter Teil	56
Umsetzungen kleiner Kohlenstoffringe mit Fluorwasserstoff.	56
I. H-F-Bindung.	56
II. Überblick über die in der vorliegenden Arbeit hydrofluorierten substituierten (Substituent = R) Cyclopropansysteme tricyclischer und monocyclischer Strukturen. Synthesen der Ausgangsprodukte.	58

Seite

III. Primäre Addition von Fluorwasserstoff an den Dreiring. 62
IV. Primäre Addition von Fluorwasserstoff an den Substituenten. 68
A. Primäre Alkohole. 68
B. Sekundäre Cyclopropylcarbinole. 77
V. Nicht hydrofluorierbare Cyclopropanverbindungen. 81
V. Zur Darstellung der Fluormethylcyclopropylketone. 83

Dritter Teil 86

Infrarot- und Kernresonanzspektren. 86

A. Charakteristische Absorptionsbanden in den Infrarot- und Kernresonanzspektren von Verbindungen, die einen oder mehrere Dreiringe enthalten. 86
I. Kernresonanzspektren. 86
II. Infrarotspektren. 88
Zusammenfassung. 99

Experimenteller Teil 1o3

Erster Teil 1o4

1,3-Wechselwirkung 1o4

I. Das Allylcarbinylsystem. 1o4
II. Das Methylcyclopropylcarbinylsystem. 1o8
III. Das Dicyclopropylcarbinylsystem. 112
IV. Das 2-Methyl-Dicyclopropylcarbinylsystem. 146
V. Das Methyldicyclopropylcarbinylsystem. 155
VI. Das Tricyclopropylcarbinylsystem. 162
VII. Darstellung von 1-Phenyl-4-Brom-buten-1. 17o

Seite

Zweiter Teil 172

Umsetzungen kleiner Kohlenstoffringe mit Fluorwasserstoff. 172

I. Ausführung der Reaktionen. 172
II. Die Hydrofluorierung von Dreiringen mit einer Carbonylgruppe in α -Stellung. 173
III. Die Hydrofluorierung von Cyclopropylcarbinolen und Cyclopropylcarbinyläthern. 175
A. Primäre Alkohole. 175
B. Sekundäre Alkohole. 185
IV. Die Hydrofluorierung von Cyclobutanderivaten. 190
V. Darstellung von Fluormethylcyclopropylketon. 196

Theoretischer Teil

Einleitung

Im Laufe der letzten Jahre war die Chemie kleiner Kohlenstoffringe Gegenstand zahlreicher Arbeiten [1].

Über das Verhalten dieser Verbindungen gegenüber Fluorwasserstoff war jedoch praktisch noch nichts bekannt, obwohl die relativ schwer zu trennende C-F-Bindung und die relativ geringe Nucleophilie des Fluoranions interessante Ergebnisse versprachen.

Das Ziel der vorliegenden Arbeit war deshalb zunächst die Untersuchung der Reaktionsfähigkeit kleiner Kohlenstoffringe gegenüber Fluorwasserstoff. Für das Studium von Mechanismen aller Art ist das Bicyclo-2,2,1-heptylsystem (Norbornan oder Camphan) besonders geeignet. Die Öffnung eines Dreirinnges bei der Addition von Fluorwasserstoff wurde deshalb an einem in das Camphangerüst eingebauten Cyclopropanring, dem Tricyclen untersucht.

Die grosse Reaktionsfähigkeit des Dreiringes im Tricyclen liess ein Einfluss der Methylgruppe vermuten. Es wurden daher verschieden substituierte bicyclische Verbindungen, die einen Dreiring enthalten dargestellt und ihre Reaktionsfähigkeit gegenüber Fluorwasserstoff untersucht.

In einigen Fällen konnte die komplizierte Terpenstruktur der hydrofluorierten Produkte nicht aufgeklärt werden, so dass die betreffenden Umsetzungen an einfacheren Cyclopropanderivaten wiederholt werden mussten. Dabei ergaben sich eine Reihe von Umsetzungen, deren Reaktionsablauf nur bei Verwendung von anderen Halogenwasserstoffsäuren bzw. Phosphorhalogeniden aufgeklärt werden konnte. Hier ist vorallem die beobachtete, bei offenkettigen ungesättigten Verbindungen

---

1) Sammelreferate: E.Vogel, Fortschr.chem.Forsch. 3,430 (1955)
E.Vogel, Angew.Chem. 72, 4 (1960)

auftretende Wechselwirkung zwischen einer Doppelbindung und einem β-ständigen Carbeniumion zu nennen.

Diese 1,3-Wechselwirkung war bei cyclischen und bicyclischen ungesättigten Verbindungen schon an einer Reihe von Beispielen untersucht worden [2)3)4)]. Die betreffenden ungesättigten Verbindungen werden in der Literatur allgemein als "Homoallylderivate", die zu ihrer Entstehung führende Umlagerung als "Homoallylumlagerung" und die genannte 1,3-Wechselwirkung als "Homoallylresonanz" bezeichnet [5)6)].

Damit ergab sich ein weiteres Ziel der vorliegenden Arbeit: Die Untersuchung der Homoallylresonanz bei offenkettigen Homoallylderivaten.

Die Voraussetzung für diese Versuche war ein relativ sicherer Nachweis für einen Dreiring. Dazu wurde besonders das spektroskopische (Infrarot-, Ultraviolett-, Kernresonanzspektrum) Verhalten zahlreicher substituierter Cyclopropanringe untersucht.

Die Einteilung der Arbeit in "1,3-Wechselwirkung", "Umsetzungen kleiner Kohlenstoffringe mit Fluorwasserstoff"[7)8)] und "Infrarot- und Kernresonanzspektren" war damit gegeben.

---

2) S.Winstein u.R.Adams, J.Amer.chem.Soc. 70,838 (1948).
3) S.Winstein,H.M.Walborsky u.K.C.Schreiber,J.Amer.chem.Soc. 72, 5795 (1950).
4) S.Winstein u.M.Simonetta,J.Amer.chem.Soc.76,18 (1954).
5) J.D.Roberts u.R.H.Mazur,J.Amer.chem.Soc.73,2509 (1951).
6) C.G.Bergström u.S.Siegel,J.Amer.chem.Soc.74,145 (1952).
7) M.Hanack u.H.Eggensperger, Liebigs Ann.Chem.648,3 (1961).
8) M.Hanack,H.Eggensperger u.R.Hähnle, Liebigs Ann.Chem. 652, 96 (1962)

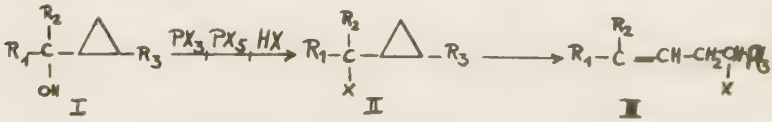
Erster Teil

1,3-Wechselwirkung

I. Umsetzungen von Methylcyclopropyl- (Ia), Dicyclopropyl- (Ib), 2-Methyldicyclopropyl- (Ic), Methyldicyclopropyl- (Id) und Tricyclopropylcarbinol (Ie) mit Phosphorpentachlorid, - trichlorid, -tribromid, Salzsäure und Bromwasserstoffsäure.

1. Synthesen der Cyclopropylcarbinole und Strukturaufklärung ihrer Umsetzungsprodukte.

a) Methylcyclopropylcarbinol (Ia) wurde aus käuflichem Methylcyclopropylketon durch Reduktion mit Lithiumaluminiumhydrid dargestellt [9]. Da beim Aufarbeiten mit Schwefelsäure die Cyclopropylcarbinole leicht zersetzt werden, wurde alkalisch aufgearbeitet. Es wurde so lange Natronlauge zugetropft, bis sich der Aluminiumhydroxidniederschlag körnig abschied. Methylcyclopropylcarbinol ergab bei der Umsetzung mit Phosphorpentachlorid bei -15° nach 1 Stde. Reaktionszeit praktisch reines Methylcyclopropylchlormethan (IIa).



I II III

Ia $R_1 = CH_3$, $R_2 = R_3 = H$
Ib $R_1 = \triangle$, $R_2 = R_3 = H$
Ic $R_1 = \triangle$, $R_2 = H$, $R_3 = CH_3$
Id $R_1 = \triangle$, $R_2 = CH_3$, $R_3 = H$
Ie $R_1 = R_2 = \triangle$, $R_3 = H$

---

9) Vgl. V.A. Slabey, J.Amer.chem.Soc. 71,3252 (1949)

Das Infrarot- und das Kernresonanzspektrum des Chlorids stand mit der angegebenen Konstitution im Einklang.

Die für eine Doppelbindung charakteristischen Reaktionen (Baeyersche Probe, augenblickliche Entfärbung einer Bromlösung in Tetrachlorkohlenstoff, intensive Gelbfärbung mit Tetranitromethan) verliefen bei dem frisch dargestellten Chlorid negativ. Beim Erhitzen mit einer 1o %igen Kaliumcarbonatlösung wurde das Chlorid bereits nach 1/2 Stde. quantitativ zu Methylcyclopropylcarbinol verseift.

Bei 0° und 2 Stdn. Reaktionszeit wurde aus Methylcyclopropylcarbinol und Phosphorpentachlorid neben 88 % Methylcyclopropylchlormethan noch 12 % 1-Methyl-4-Chlor-buten-1 (IIIa, X = Cl) erhalten. Letzteres konnte bei der Umsetzung von Methylcyclopropylcarbinol mit Lucas-Reagenz (Zinkchlorid und Salzsäure [1o]) in gaschromatographisch reiner Form gewonnen werden. Im Infrarotspektrum zeigten sich Banden bei 965, 13oo, 164o und 3o25 cm^{-1}, die für eine symmetrisch trans-disubstituierte Doppelbindung charakteristisch sind, ein Dreiring war nicht nachzuweisen. Die für eine Doppelbindung charakteristischen Reaktionen waren positiv. Da sich bei der Solvolyse des Chlorids mit 1o %iger Kaliumcarbonatlösung teilweise Methylcyclopropylcarbinol zurückbildete, muss sich die Doppelbindung in 1-Stellung befinden (s.S. 35).

b) Das aus γ-Butyrolacton leicht zugängliche Dicyclopropylketon wurde mit Lithiumaluminiumhydrid zu Dicyclopropylcarbinol (Ib) reduziert [11]. Der Alkohol reagierte schon bei -15° mit Phosphorpentachlorid unter Öffnung eines Dreiringes zum 1-Cyclopropyl-4-Chlor-buten-1 (IIIb,X=Cl). Mit Phosphortrichlorid wurde bei $-7o^{\circ}$ bis $-2o^{\circ}$ dasselbe Ergebnis erhalten, ausschliesslich wurde gaschromatographisch einheitliches 1-Cyclopropyl-4-Chlor-buten-1 gewonnen.

1o) H.J.Lucas, J.Amer.chem.Soc. 52, 8o2 (193o).
11) H.Hart u. O.Curtis, J.Amer.chem.Soc. 78, 112 (1956)

Cyclopropylbutadien ((IV b) s.S.) wurde nur in Spuren gefunden. Da Cyclopropylcarbinol mit einem Unterschuss an verdünnter Salzsäure bei 80° und 1 1/2 Stdn. Reaktionszeit zum Cyclobutanol isomerisiert werden konnte [12] (s.S. 190), lag es nahe, Dicyclopropylcarbinol unter den gleichen Bedingungen umzusetzen. Ein Cyclobutanderivat konnte jedoch nicht nachgewiesen werden. Neben 30 % nichtumgesetztem Dicyclopropylcarbinol (Ib) wurde 59 % 1-Cyclopropyl-4-Chlor-buten-1 (IIIb, X = Cl) und 11 % 1-Cyclopropylbutadien (IVb) gefunden. Dass es sich bei den gebildeten Chloriden jeweils um das 1-Cyclopropyl-4-Chlor-buten-1 handelte, wurde folgendermassen bewiesen: Das aus der Umsetzung mit Phosphorpentachlorid gewonnene gaschromatographisch einheitliche Chlorid zeigte die charakteristischen Reaktionen einer Doppelbindung. Neben den auf einen Dreiring deutenden Banden im Infrarotspektrum wurden Absorptionsbanden bei 965, 1300 und 1640 cm^{-1} gefunden, was charakteristisch für eine trans-substituierte Doppelbindung ist. Das Kernresonanzspektrum stand mit der angegebenen Konstitution im Einklang.

Die Lage der Doppelbindung wurde durch Oxidation des Chlorids (IIIb) mit Kaliumpermanganat festgelegt. Es bildete sich Cyclopropancarbonsäure, d.h. die Doppelbindung muss sich in 1-Stellung befinden.

Entsprechend reagierte das Dicyclopropylcarbinol (Ib) mit Phosphortribromid oder Bromwasserstoffsäure wiederum unter Öffnung eines Dreirings zum 1-Cyclopropyl-4-Brom-buten-1 (IIIb, X = Br), ungesättigter Kohlenwasserstoff entstand nur in Spuren.

Die Struktur des Bromids wurde wie zuvor bewiesen.

---

12) M.C. Caserio, W.H. Graham u. J.D. Roberts, Tetrahedron 11, 171 (1960).

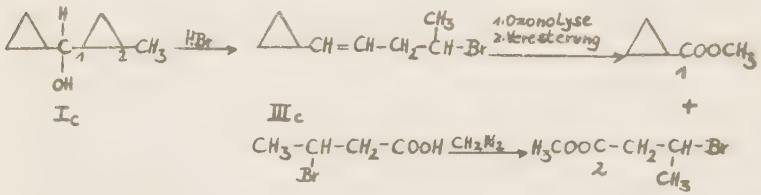
c) Aus einem Gemisch von γ-Butyro- und γ -Valerolacton im Molverhältnis 1:1 wurde ein Ketongemisch aus 25 % Dicyclopropylketon, 60 % 2-Methyl-dicyclopropylketon und 15 % Dimethyldicyclopropylketon erhalten. (Vergleiche Gaschromatogramm Nr. 8) (Nach den Gesetzen der Statistik hätte bei gleicher Reaktionsfähigkeit der beiden Lactone das Verhältnis der drei Ketone nicht wie gefunden 5:12:3, sondern 1:2:1 lauten müssen).

Durch fraktionierte Destillation über eine Drehbandkolonne konnte gaschromatographisch einheitliches 2-Methyldicyclopropylketon gewonnen werden. Weder das Infrarotspektrum noch chemische Reaktionen deuteten auf eine Doppelbindung. Die für den Dreiring charakteristischen Banden zeigten im Gegensatz zu Dicyclopropylketon eine Aufspaltung (s. Infrarotspektrum S.148).

Durch Reduktion mit Lithiumaluminiumhydrid wurde 2-Methyldicyclopropylcarbinol (Ic) gewonnen, das mit Chromtrioxid in Eisessig wieder zu 2-Methyl-dicyclopropylketon oxidiert werden konnte. Die Umsetzung des Alkohols (Ic) mit Bromwasserstoff bei 0° führte neben einer Spur von ungesättigtem Kohlenwasserstoff zu gaschromatographisch einheitlichem 1-Cyclopropyl-4-Brom-penten-1 (IIIc, X = Br) dessen Struktur wie folgt bewiesen wurde:

Das Bromid zeigte die charakteristischen Reaktionen einer Doppelbindung. Neben den auf einen Dreiring deutenden Banden im Infrarotspektrum wurden die für eine symmetrisch disubstituierte Doppelbindung charakteristischen Absorptionen gefunden. Das Kernresonanzspektrum (s.S. 87) stand mit der angegebenen Konstitution im Einklang. Die Lage der Doppelbindung wurde durch Ozonisierung festgelegt. Die dabei entstehenden Säuren wurden mit Diazomethan verestert.

Die Retentionszeit im Gaschromatogramm sowie das Infrarotspektrum von einem der beiden Ester stimmte mit dem aus β-Brombuttersäure [13] und Diazomethan gewonnenen Vergleichspräparat überein. Danach erfolgte also eine Ringöffnung des methylsubstituierten Dreirings zwischen den C-Atomen 1 und 2 entsprechend der Regel von Markownikow.



$$CH_3-\underset{Br}{CH}-CH_2-COOH \xrightarrow{CH_2N_2} H_3COOC-\underset{2}{CH_2}-\underset{CH_3}{CH}-Br$$

d) Methyldicyclopropylcarbinol Id ist aus Dicyclopropylketon und Methylmagnesiumjodid leicht zugänglich. Das Dicyclopropylketon reagierte im Sinne eines aliphatischen Ketons ohne Bildung von Nebenprodukten glatt zum Alkohol Id, d.h. eine Isomerisierung des Dreirings während der Grignard-Reaktion trat nicht ein. Wegen der Säureempfindlichkeit der Cyclopropylcarbinole wurde das Reaktionsgemisch mit konz. Ammoniumchloridlösung aufgearbeitet.

Die Umsetzung von Methyldicyclopropylcarbinol (Id) mit Phosphorpentachlorid, Phosphortrichlorid und Bromwasserstoffsäure führte wiederum schon bei tiefen Temperaturen zu gaschromatographisch einheitlichen Halogeniden der Struktur IIId (1-Methyl-1-Cyclopropyl-4-Chlor- bzw. -Brom-buten-1).

Diese ergaben die für eine Doppelbindung charakteristischen Reaktionen, die Infrarotspektren zeigten die charakteristischen Banden für eine trisubstituierte Doppelbindung bei 820 und 1650 cm^{-1}. Bei dem bei der Umsetzung von Methyldicyclopropylcarbinol mit Bromwasserstoffsäure bei 0° erhaltenen 1-Methyl-1-Cyclopropyl-4-Brom-buten-1 wurde die Lage der Doppelbindung [illegible] durch Ozonolyse [illegible]

---

13) M. Brulé, Bull. Soc.chim.France (4), 5, 1019 (1909)

wiesen. Wie erwartet bildete sich dabei Methylcyclopropylketon.

e) Die Darstellung von Tricyclopropylcarbinol (Ie) erfolgte aus der Grignardverbindung des Cyclopropylbromids und Dicyclopropylketon. Wie beim Methyldicyclopropylcarbinol (Id) wurden dabei keine Umlagerungsprodukte beobachtet, sondern in einer Ausbeute von 66 % gaschromatographisch reines Tricyclopropylcarbinol (Ie) erhalten.

Tricyclopropylcarbinol (Ie) ist zuerst von Hart und Sandri aus Dicyclopropylketon und Cyclopropyllithium dargestellt worden [14]. Da Cyclopropylbromid aus Cyclopropancarbonsäure leicht zugänglich ist, dürfte der hier beschriebene Weg der einfachere sein.

Die benötigte Cyclopropancarbonsäure wurde auf drei verschiedene Arten synthetisiert:

a) Zunächst wurde, wie in der Literatur beschrieben, von Trimethylenglykol ausgehend γ-Chlorbutyronitril dargestellt und daraus mit gepulvertem Kaliumhydroxid Cyclopropancarbonsäure [15].

b) Bei einer wesentlich einfacheren Synthese wurde käufliches Trimethylendibromid mit Kaliumcyanid in absol. Methanol umgesetzt und das gewonnene γ-Brombutyronitril [16] unter nahezu den gleichen Bedingungen wie zuvor das γ-Chlorbutyronitril mit gepulvertem Kaliumhydroxid zu Cyclopropancarbonsäure umgesetzt.

c) Weiterhin wurde versucht, die Cyclopropancarbonsäure durch Chlorwasserstoffabspaltung aus γ-Chlorbuttersäuremethylester darzustellen. Der Ester wurde durch Einleiten von Chlorwasserstoff in eine methanolische Lösung von technischem γ-Butyrolacton in guter Ausbeute gewonnen.

---

14) H.Hart u.J.M. Sandri, Chem. and Ind. 1956, 1014.
15) M.Chester u.H.G.Coleman, Org.Synth.Coll.Vol. III,221.
16) C.G.Derick u.R.W.Hess,J.Amer.chem.Soc. 40,537 (1918).

Zur Chlorwasserstoffabspaltung wurde gepulvertes Natriumhydroxid und in einem weiteren Versuch Natriumhydrid in absol. Benzol verwendet. Die Ausbeute betrug jeweils nur 2o % d.Th.

Tricyclopropylcarbinol (Ie) reagierte mit Phosphorpentachlorid bei 0^{o} unter Öffnung eines Dreiringes einheitlich zum 1,1-Dicyclopropyl-4-Chlor-buten-1 (III e, X = Cl). Mit Bromwasserstoffsäure bei 0^{o} wurde ausschliesslich Dicyclopropyl-4-Brom-buten-1 (IIIe, X = Br) erhalten.

Beide Halogenide zeigten im Infrarotspektrum die charakteristischen Banden einer trisubstituierten Doppelbindung, die Ozonolyse des Bromids ergab wie erwartet Dicyclopropylketon, was beweisend für die Lage der Doppelbindung ist.

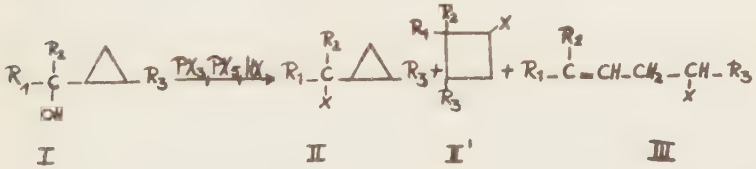
2. Allgemeines über thermodynamisch und kinetisch kontrollierte Reaktionen.

a) Stellt sich bei einer reversiblen Reaktion das Gleichgewicht so schnell ein, dass das Mengenverhältnis von Ausgangsmaterial zu Reaktionsprodukt aus der Gleichgewichtskonstanten, einer thermodynamischen Grösse, berechnet werden kann, so spricht man von einer thermodynamischen Kontrolle der Reaktion. Vermag das Ausgangsprodukt zwei oder mehrere Reaktionsprodukte zu bilden, so ist bei einer thermodynamisch kontrollierten Reaktion das Mengenverhältnis der Produkte unabhängig vom Reaktionsmechanismus und Reaktionsgeschwindigkeit, es hängt nur vom Energieinhalt der Produkte, d.h. von ihrer relativen Stabilität ab.

b) Bei einer irreversiblen Reaktion nimmt die Konzentration der Reaktionsprodukte im Verlaufe der Reaktion je nach der Reaktionsgeschwindigkeit schneller oder langsamer zu. Ihr Mengenverhältnis ist dann nur vom Verhältnis ihrer Bildungsgeschwindigkeiten und nicht von ihrer relativen Stabilität abhängig.

3. Homoallyl umlagerung.

Das Verhalten von Cyclopropylcarbinolen der Struktur I (R_1 = H oder Alkyl, R_2 = R_3 = H) unter dem Einfluss von Salzsäure oder Bromwasserstoffsäure und gelegentlich auch Phosphorpentachlorid, -trichlorid und -tribromid ist schon verschiedentlich untersucht worden, wobei teils Cyclopropylcarbinyl- (II), Cyclobutyl- (II') und teils Homoallylhalogenide (III) gefunden wurden [17].



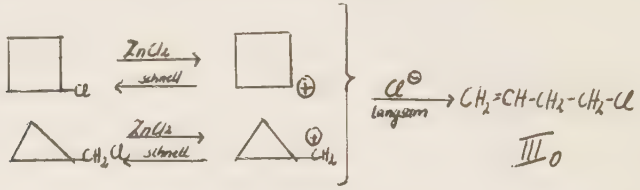
I II I' III

Roberts und Mazur [5] konnten zeigen, daß diese Reaktionen über kationische Zwischenzustände verlaufen, d.h. zumindest zum Teil thermodynamisch kontrolliert sind, und somit die Stabilität der entstehenden Reaktionsprodukte von entscheidender Bedeutung ist. Die offenkettigen Homoallylhalogenide sind im Vergleich zu den isomeren Cyclopropyl- und

---

17) Vgl. z.B. a) P.Bruylants u.A. Dewael, Bull.Soc.Acad.Roy. Belges 14, 14o (1928) (C.A. 22, 3883 (1928)); b) T. A. Faworskaja u.S.A. Fridman, J.allg.Chem. UdSSR 15, 421 (1945) (C.A. 4o, 4655 (1946)); c) E.H. Farmer u.F.L. Warren, J.Chem.Soc. (London) 1931, 3221; d) Ja.M. Slobodin u. J.N. Schochor, J.allg.Chem.UdSSR 22, 2o8(1952) (C.1954, 996); e) T.A. Faworskaja, T.N.Guljajewa u. Je.Ss.Golowatschewa, J.allg.Chem.UdSSR, 23,2o14 (1953) (C.1958,12946); f) M.Julia,S.Julia, Tchen Song Yu u.C.Neuville,Bull.Soc. chim.France 196o, 1381; g) M.Julia,S.Julia u. J.Amuadric du Chaffaut, Bull.Soc.chim.France, 196o,1735; h)M.Julia u.S.Julia u.Tchen Song Yu, Bull.Soc.chim.France, 1961, 1849.

Cyclobutylhalogeniden stabiler und bilden sich aus den letzteren in einer irreversibel über Cyclopropylcarbinyl- und Cyclobutylkationen verlaufenden Reaktion:



Wie Meerwein [18] zeigen konnte, erleichtert Zinkchlorid die Bildung der Ionen aus Cyclopropylcarbinol, Cyclobutanol und den entsprechenden Halogeniden. Eine Mischung von zwei Teilen Cyclopropylcarbinylchlorid und einem Teil Cyclobutylchlorid wurde durch Lucas-Reagenz nach kurzer Zeit zu Cyclobutyl- und Homoallylchlorid IIIo im Mengenverhältnis 1 : 1, nach längerer Reaktionszeit vollständig zu Homoallylchlorid isomerisiert [5].

Ähnliche Beobachtungen wurden bei den Umsetzungen von Methylcyclopropylcarbinol (Ia) gemacht. Mit Phosphorpentachlorid wurde bei -15°, 1 Stde. Reaktionszeit praktisch reines Methylcyclopropylchlormethan (IIa) erhalten, das sich aber schon bei längerem Stehenlassen teilweise zum thermodynamisch stabileren 1-Methyl-4-Chlor-buten-1 (IIIa, X = Cl) isomerisierte. Letzteres konnte dann bei der Umsetzung von Methylcyclopropylcarbinol mit Lucas-Reagenz in reiner Form gewonnen werden. Das Zinkchlorid erleichtert wiederum die Ionisierung des intermediär gebildeten Methylcyclopropylchlorids (IIa), so dass eine irreversible Umlagerung zum stabileren 1-Methyl-4-Chlor-buten-1 (IIIa) erfolgen kann.

Die Gegenwart einer zweiten Cyclopropylgruppe im Molekül im Fall des Dicyclopropylcarbinols (Ib) machte sich aber in folgender Weise bemerkbar:

---

18) H. Meerwein, Liebigs Ann.Chem. 455, 227, (1927).

Es gelang in keinem Fall, auch bei Anwendung von tiefen Temperaturen, die Umlagerung zu verhindern. Dicyclopropylcarbinylchlorid (IIb, X = Cl) konnte nicht gefasst werden, weiterhin lagen auch keine Anzeichen für die Bildung eines Cyclobutylderivates vor, sondern die Umlagerung erfolgte stets quantitativ zum stabileren 1-Cyclopropyl-4-Halogenbuten-1 (IIIb).

Auch die Alkohole Ic, Id und Ie reagierten stets unter Öffnung eines Dreiringes, nichtumgelagerte Halogenide (II) konnten nicht beobachtet werden. Die Gegenwart eines oder zweier weiteren Dreiringe in Cyclopropylcarbinylverbindungen führte also stets zu einer Verminderung der Stabilität der entsprechenden Halogenide, was sich in der Umlagerungstendenz unter Öffnung eines Dreiringes zu den Homoallylhalogeniden (III) bei thermodynamisch kontrollierten Reaktionen äusserte.

4. Ursachen der im Vergleich zu den Monocyclopropylcarbinylhalogeniden geringeren Stabilität der Di- oder Tricyclopropylcarbinylhalogeniden (IIb - IIe).

Die Hydroxylgruppe der Cyclopropylcarbinole kann bereits bei tiefer Temperatur durch Halogen substituiert werden. Daraus folgt, dass die bei der Umsetzung der Alkohole mit Halogenwasserstoffsäuren bzw. Phosphorhalogeniden primär gebildeten Oxoniumstrukturen bzw. Esterverbindungen unter Bildung der Cyclopropylmethylkationen leicht Wasser bzw. Phosphorsäure abspalten können. Das grosse Bestreben der Cyclopropylcarbinylderivate, Carbeniumionen zu bilden, zeigt sich auch in der abnorm hohen Solvolysegeschwindigkeit ihrer Halogenide [5], p-Toluolsulfonate [6)19)] und p-Nitrobenzoate [2o)], eventuell auch in der Beständigkeit der α-Cyclopropylketone gegenüber Fluorwasserstoff (s.S.81).

---

19) H.C.Brown u.M.Borkowski, J.Amer.chem.Soc. 74,1894 (1952).
2o) H.Hart u.J.M.Sandri,J.Amer.chem.Soc. 81,32o (1959).

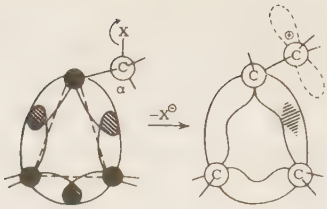


Abb. 1

Entsprechend einem σ von + o,11 (Ingold-Taftgleichung) [21)22)] besitzt die Cyclopropylgruppe einen elektronenanziehenden Effekt und sollte deshalb den Austritt der Gruppe X als Anion erschweren. Aus der besonderen Bindungsart im Dreiring kann jedoch auch ein Feldeffekt abgeleitet werden, der die Ablösung des Substituenten X erleichtert: Der Valenzwinkel beim geometrischen Cyclopropanmodell beträgt $6o^{o}$. Quantenmechanische Überlegungen ergeben jedoch, dass die Elemente der ersten Achterperiode keinen Orbitalwinkel unter $9o^{o}$ bilden sollten, wobei besonders im Falle des vierbindigen Kohlenstoffatoms Winkel von etwa $1o9^{o}$ begünstigt sind. Coulson und Moffit [22a)23)] haben nun berechnet, dass beim Dreiring der (energetisch gesehene) beste Kompromiss bei einem Orbitalwinkel von $1o4^{o}$ erreicht wird. Das bedeutet, dass die C-C-Verbindungslinie und die Achse der grössten Elektronendichte nicht mehr zusammenfallen, die Bindungen zwischen den Kohlenstoffatomen des Cyclopropans bananenartig gebogen sind und die Bereiche maximaler Elektronendichte ausserhalb des geometrischen Dreiringmodells liegen (s.Abb. 1)[24)]. Bei einer der Abb.1 entsprechenden

---

21) T.L.Brown, J.Amer.chem.Soc. 8o, 6489 (1958).

22) vgl. auch a) C.A.Coulson u.W.Moffit,Phil.Mag. 4o,1 (1949); b) J.D.Roberts u.V.C.Chambers,J.Amer.chem.Soc.73,5o3o (1951); c)P.J.C.Fierenz u.J.Nasielski,Bull.Soc.chim.Belg. 71, 187 (1962).

23) C.A.Coulson u.T.H.Goodwin,J.Chem.Soc.(London)196.,2851.

24) E.S.Gould,Mechanismus u.Struktur in der Organischen Chemie Verlag Chemie 1962, S. 7o7.

Elektronenanordnung des Cyclopropylcarbinylderivates befindet sich ein Bereich hoher Elektronendichte im Rücken des austretenden Substituenten X und erleichtert damit dessen Abtrennung als Anion.

Weiterhin ist die Bildung des Kations mit einem Gewinn an Energie verbunden, welche ebenfalls die Dissoziation der C-X-Bindung erleichtert: das Modell des Cyclopropylmethylkations zeigt (s. Abb. 2), daß durch eine gewisse Überlappung oder Wechselwirkung des vakanten p-orbitals des kationischen C-Atoms mit einer (eventuell auch zwei oder drei) der C-C-Bindungen des Dreiringes eine Stabilisierung des Cyclopropylmethylkations bzw. des nichtklassischen Bicyclobutoniumions (s.S.28) erreicht werden kann.

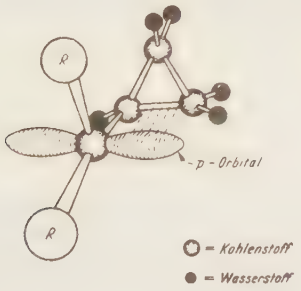


Abb. 2

Modell des Cyclopropylcarbinylkations [1].

Danach kann der Dreiring der Cyclopropylcarbinylderivate im Verlaufe einer S_N1-Reaktion am α-C-Atom zum Reaktionszentrum eine partielle Bindung eingehen und so durch eine "anchimeric assistance" (s.S. 33) den Austritt des Substituenten X erleichtern.

Zusammenfassend kann man also sagen, daß die Solvolyse von Cyclopropylcarbinylderivaten wahrscheinlich durch eine

Kombination von Feld- und Nachbargruppeneffekt erleichtert wird (s.dazu auch S. 33).

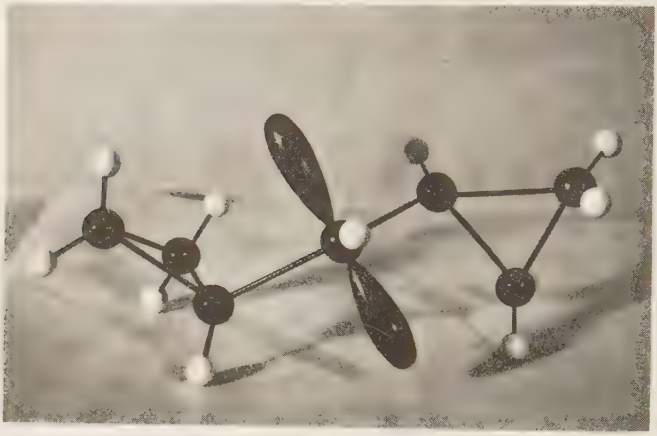


Abb. 3
Modell des Dicyclopropylcarbinylkations.

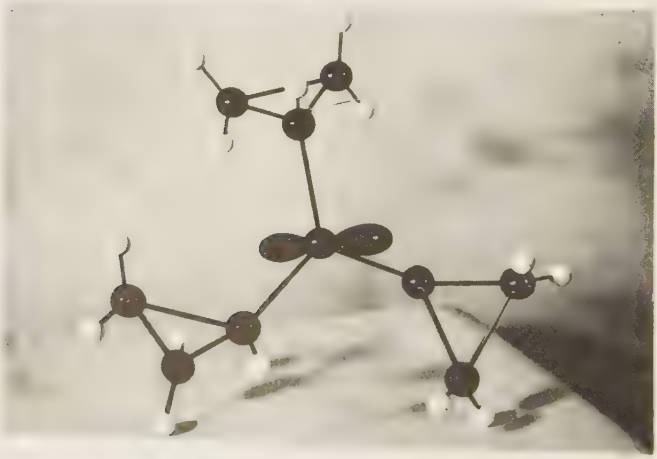


Abb. 4
Modell des Tricyclopropylcarbinylkations.

Wie nun die Modelle des Di- und Tricyclopropylcarbinylkations zeigen, nimmt im Vergleich zum Cyclopropylmethylkation (vgl. Abb. 2,3 u.4) sowohl der Feldeffekt als auch die Stabilisierung durch Wechselwirkung beim Di- und noch mehr beim Tricyclopropylkation zu:

Die Elektronendichte im Rücken des austretenden Substituenten X wird etwa doppelt bzw. dreimal so gross wie beim Monocyclopropylcarbinylderivat.

Beim Di- oder Tricyclopropylcarbinylkation kann das vakante p-orbital des kationischen C-Atoms mit den sterisch entsprechend liegenden C-C-Bindungen in zwei oder drei verschiedenen Ringen in Wechselwirkung treten.

Es ist deshalb nicht erstaunlich, wenn bei Di- oder Tricyclopropylcarbinylderivaten ein am α-C-Atom sitzender Substituent, z.B. Halogen oder die Hydroxylgruppe, leichter als bei Monocyclopropylcarbinylderivaten abgetrennt werden kann (nimmt man jedoch für den Dreiring einen elektronenanziehenden Effekt an, so müsste diese Abtrennung erschwert werden) und die Trennung der C-Halogen Bindung bei ersteren bereits bei tiefen Temperaturen schon in Gegenwart von Halogenwasserstoffsäuren oder Phosphorhalogeniden, also ohne Lucas-Reagenz, erfolgt. Die entstehenden Di- oder Tricyclopropylcarbinylkationen ergeben dann in einer zum grössten Teil irreversibel verlaufenden Reaktion die thermodynamisch stabileren Homoallylhalogenide (IIIb - IIIe), welche infolge einer gewissen Konjugation zwischen Dreiring und Doppelbindung (s.S.47) wahrscheinlich thermodynamisch noch stabiler sind als die aus Umsetzungen der Alkylmonocyclopropylcarbinolen entstandenen Homoallylhalogeniden IIIa.

Die grosse Stabilisierung (durch Wechselwirkung) der Di- oder Tricyclopropylcarbinylkationen, sowie die damit verbundene leichte Trennbarkeit der C-X-Bindung in Di- oder Tricyclopropylcarbinylderivaten vermag eine Reihe weiterer Versuchsergebnisse zu erklären:

Während aus Cyclopropylcarbinol und p-Toluolsulfochlorid ein praktisch einheitliches Toluolsulfonat gewonnen werden konnte [19], gelang es aus Dicyclopropylcarbinol Ib und p-Toluolsulfochlorid (s.S. 128) unter keinen der angewandten Bedingungen ein reines Toluolsulfonat zu erhalten. Das sich bereits beim Stehenlassen zersetztende Reaktionsgemisch bestand aus einer Mischung von Halogeniden und Kohlenwasserstoffen. Dicyclopropylcarbinol und Acetylchlorid ergaben ebenfalls kein reines Dicyclopropylcarbinylacetat (IIb, X = Ac). Stets entstand noch eine beträchtliche Menge an 1-Cyclopropyl-4-Chlor-buten-1 (IIIb, X = Cl) (Hart und Sandri [20] erhielten aus dem Lithiumsalz von Tricyclopropylcarbinol und p-Nitrobenzoylchlorid 1,1-Dicyclopropyl-4-Chlor-buten-1 (IIIe, X = Cl).

Unter den im experimentellen Teil angegebenen Bedingungen gelang es, aus Dicyclopropylcarbinol und p-Nitrobenzoylchlorid in 80 %iger Ausbeute (Hart [20] erhielt unter anderen Bedingungen nur eine Ausbeute von 15 % d.Th.) und aus 2-Methyldicyclopropylcarbinol unter gleichen Bedingungen in 40 %iger Ausbeute das entsprechende p-Nitrobenzoat zu gewinnen. Bei Umsetzungen von 2-Methyldicyclopropylcarbinol oder Methyldicyclopropylcarbinol mit 3,5 Dinitrobenzoylchlorid in Pyridin unter Bedingungen, wie sie von McElvain [25] zur Darstellung von 3,5-Dinitrobenzoaten allgemein empfohlen werden, konnte in beiden Fällen kein 3,5-Dinitrobenzoat gewonnen werden. Erhalten wurden die entsprechenden umgelagerten, ungesättigten Chloride (IIIc u. IIId).

Diese Versuche zeigen, dass die C-O-Bindung in Di- und Tricyclocarbinylestern ebenfalls geschwächt ist, so dass sie unter bestimmten Bedingungen unter Bildung der Di- oder Tricyclopropylkationen gespalten werden kann und sich dann bei einer thermodynamisch kontrollierten Reaktion die entsprechenden Homoallylderivate III bilden.

---

25) S.M. McElvain, The Characterization of Organic Compounds, New York, The Macmillan Company, 1951, S. 199.

Da bei kinetisch kontrollierten Reaktionen das Mengenverhältnis der Reaktionsprodukte nicht mit ihrer thermodynamischen Stabilität, sondern mit der relativen Stabilität der entsprechenden Carbeniumionen zusammenhängt, sollte nach dem bisher gesagten bei einer kinetisch kontrollierten Reaktion nicht nur die Solvolysengeschwindigkeit, sondern auch der Anteil unumgelagerter Reaktionsprodukte II in der Reihenfolge Mono-, Di- und Tricyclopropylcarbinylderivat zunehmen.

II. Kinetisch kontrollierte Carbenium-Reaktionen bei Dicyclopropylcarbinylderivaten.

1. Desaminierung von Dicyclopropylcarbinylamin mit salpetriger Säure.

Bekanntlich verläuft die Desaminierung von Aminen über Carbeniumionen. Dabei ist eine reversible Reaktion und eine Umlagerung des Ausgangs- oder Reaktionsproduktes unmöglich. Die Umsetzung des aus Dicyclopropylketon durch Reduktion mit Natrium und Alkohol dargestellten Dicyclopropylcarbinylamins (IIb, X = NH_2) mit salpetriger Säure in essigsaurer Lösung ergab, wie die gaschromatographische Analyse und das Infrarotspektrum zeigen, nur zwei Reaktionsprodukte. Zu 9o % entstand Dicyclopropylcarbinol II und zu 1o % Dicyclopropylcarbinylacetat (IIb, X = Ac).

Zum Vergleich mit dem hier erhaltenen Ergebnis sei die von Roberts und Mitarbeitern studierte Desaminierung des Cyclopropylcarbinylamins und des Methylcyclopropylcarbinylamins (IIa, X = NH_2) herangezogen [26]. Während Cyclopropylcarbinylamin ein Gemisch aus 56 % Cyclopropylcarbinol, 4o % Cyclobutanol und 4 % Buten-1-ol-4 ergab [27], lieferte Methylcyclopropylcarbinylamin ausschliesslich Methylcyclopropylcarbinol [28]. Auf Grund einer sehr eingehenden Analyse der Reaktion zwischen Aminomethylcyclopropan-α-^{14}C und salpetriger Säure postulierte Roberts nun ein rasches Gleichgewicht zwischen drei nichtklassischen Carbeniumionen a,b,c als Zwischenstufe. Diese Ionen vermögen besser als das bisher

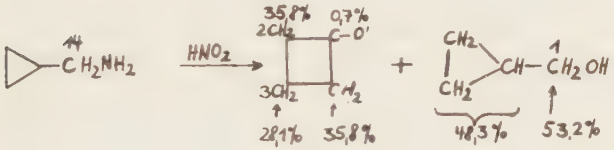
---

26) Vgl. auch N.Demjanow u.M.Luschnikow,J.Russ.phys.-Ges. 35, 26 (19o3); R. Stoermer u.F.Schenk, Ber.dtsch.chem. Ges. 6o, 2566 (1927).

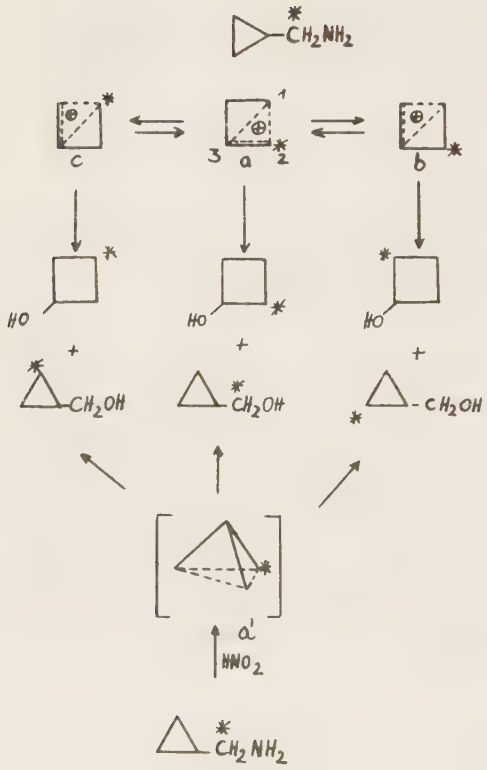
27) R.H.Mazur, W.N.White,D.A.Semenow, C.C.Lee,M.S.Silver u. J.D.Roberts,J.Amer.chem.Soc. 81,439o (1959).

28) M.S. Silver, M.C.Caserio,H.E.Rice u.J.D.Roberts, J.Amer.chem.Soc. 83,3671 (1961)

postulierte Tricyclobutonium-Ion a' zu erklären, dass im entstehenden Cyclobutanol das ^{14}C zwar annähernd, aber doch nicht vollkommen gleichmässig, auf die Atome in 1- und 2-Stellung verteilt ist:

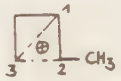


Bei einem symmetrischen Tricyclobutonium-Ion müsste im Gegensatz zu dem weniger symmetrischen Bicyclobutonium-Ion das C-Atom-1 genauso stark wie das C-Atom-2 markiert sein. Die stärkere Markierung der 1-Stellung im Cyclopropylcarbinol lässt sich entweder durch eine S_N2-Reaktion (ohne Umlagerung) oder durch die primäre Bildung eines klassischen Cyclopropylcarbinylkations deuten. Danach sollte sich folgendes Reaktionsschema ergeben:



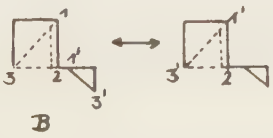
Der Übergang von a zu b kann nach Roberts etwas weniger leicht als der Übergang von a zu c erfolgen. Damit erklärt sich die geringfügige Benachteiligung des 3-markierten Cyclobutanols. Wie die Reaktionsprodukte zeigen, erscheint beim Bicyclobutoniumion a die positive Ladung gleichmässig über die C-Atome 1,2 und 3 verteilt.

Die Einführung eines Substituenten, z.B. einer Methylgruppe, an C-Atom 1, 2 oder 3 muss nach Roberts jedoch zu einer Störung der gleichmässigen Verteilung der positiven Ladung führen, wodurch ein Reaktionsprodukt in überwiegender Menge entstehen sollte. Bei dem bei der Desaminierung von Methylcyclopropylcarbinylamin entstehenden Bicyclobutonium-Ion A befindet sich infolge des elektronenspendenen Effektes der Methylgruppe die positive Ladung vorzugsweise am C-Atom 2, so dass durch Angriff des Lösungsmittels an dieser Stelle ausschliesslich das Methylcyclopropylcarbinol entsteht:



A

Bei der Desaminierung des Dicyclopropylcarbinylamins wäre dann nach Roberts die Bildung des Bicyclobutoniumions B zu erwarten, wobei es allerdings zu einer im Vergleich mit dem Methyl-substituierten Cyclobutoniumion A nicht vollkommen gleichen Lokalisierung der positiven Ladung kommen sollte. Dabei wird jedoch wiederum vorausgesetzt, dass der Cyclopropylgruppe ein elektronenanziehender Effekt zukommt. Die ausschliessliche Bildung von Dicyclopropylcarbinol bzw. seines Acetates bei der Desaminierung von Dicyclopropylcarbinylamin (IIb, X = NH_2) deutet nun aber darauf hin, dass sich die Ladungsverteilung im Bicyclobutoniumion B gegenüber der von A nicht geändert hat, da in beiden Fällen keine Umlagerungsprodukte gefunden wurden.



B

Offenbar ist durch die Stabilisierung des Dicyclopropylcarbinylkations (vgl. auch mit dem Isopropyl(-Cyclopropyl-)carbinylkation [20]) die positive Ladung am C-Atom 2 so sehr lokalisiert, dass sie der relativ sehr schwache elektronenanziehende Effekt der Cyclopropylgruppe nicht so weit verschieben kann, um dem Lösungsmittel auch nur teilweise einen Angriff am C-Atom 1 oder 3 zu ermöglichen.

Um letzteres zu erreichen, müsste die Cyclopropylgruppe (am besten systematisch) durch stärker elektronenanziehende Gruppen ersetzt werden. Zu diesem Zweck wurden noch in dieser Arbeit Synthesen für das Fluormethylcyclopropylketon ausgearbeitet und Synthesemöglichkeiten für Di- und Trifluormethylcyclopropylketon aufgezeigt (s.S.83).

2. Solvolyse des Methylcyclopropylchlormethans (IIa).

Die rasch verlaufende Solvolyse von gaschromatographisch reinem Methylcyclopropylchlormethan in 1o %iger Kaliumcarbonatlösung ergab ausschliesslich Methyl(-cyclopropyl-)carbinol.

Bei einer monomolekularen Reaktion beginnt sich die austretende Gruppe während der Bildung des aktivierten Komplexes mit ihrem bindenden Elektronenpaar abzulösen [29]. Die S_N1-Reaktion wird also durch jeden Effekt erleichtert, der die Elektronendichte an dem als Reaktionszentrum fungierenden Kohlenstoffatom erhöht, bzw. den Austritt des Substituenten als Anion erleichtert. Ein Lösungsmittel mit hoher Dielektrizitätskonstante begünstigt ebenfalls die beim Aktivierungsprozes erfolgende Trennung der entgegengesetzten Ladung. Die Trennung der C-X-Bindung wird bei den Cyclopropylcarbinylderivaten durch den erwähnten Feld- und anchimeren Effekt der Cyclopropylgruppe stark erleichtert.

---

29) A. Streitwieser jr., Chem.Rev. 56, 573 (1956).

Danach kann für die Solvolyse der Cyclopropylcarbinylderivate besonders bei Verwendung eines Lösungsmittels mit hoher Dielektrizitätskonstante mit Sicherheit ein S_N1-Mechanismus angenommen werden, d.h. bei der Solvolyse von Methylcyclopropylchlormethan entsteht primär das klassische Methylcyclopropylcarbinylkation bzw. nach Roberts das nichtklassische Bicyclobutoniumion A, welches aus schon genannten Gründen mit dem Lösungsmittel ausschliesslich unter Bildung von Methylcyclopropylcarbinol reagiert. Es muss noch darauf hingewiesen werden, dass die intermediäre Bildung eines nichtklassischen Ions bis jetzt nur bei S_N1-Reaktionen an unsubstituierten Cyclopropylcarbinylderivaten wahrscheinlich gemacht werden konnte (durch die Produktanalyse der Umsetzungen markierter Substanzen s.S. 27).

Die Ergebnisse der Desaminierung von methylsubstituierten Cyclopropylcarbinyl-, Cyclobutyl- und Homoallylaminen sowie die solvolytische Reaktionsfähigkeit von alkyl- und cyclopropylsubstituierten Cyclopropylcarbinylderivaten lassen jedoch vermuten, dass S_N1-Reaktionen bei substituierten und unsubstituierten Cyclopropylcarbinylderivaten allgemein über ein nichtklassisches Ion verlaufen.

3. Solvolyse des p-Nitrobenzoats von Dicyclopropylcarbinol.

Die schon auf Seite 25 erwähnte Zunahme der Solvolysengeschwindigkeit beim Übergang von einem Mono- zu einem Dicyclopropylcarbinylderivat konnte von Hart [2o)] durch kinetische Untersuchungen der entsprechenden p-Nitrobenzoate bestätigt werden:[3o)]

Das p-Nitrobenzoat von Dicyclopropylisopropylcarbinol (I, R_1=Cyclopropyl, R_2=Isopropyl, R_3=H) solvolysiert rund 1oo mal so schnell wie das von Diisopropylcyclopropylcarbinol (I, R_1=R_2=Isopropyl, R_3=H).

3o) Über Solvolysenreaktionen von p-Nitrobenzoaten s.z.B. H.L.Goering u.E.F.Silversmith, J.Amer.chem.Soc. 77 6249 (1955).

In der vorliegenden Arbeit wurde das p-Nitrobenzoat von Dicyclopropylcarbinol (Ib) in einem Acetonwassergemisch (im Mengenverhältnis 9 : 1) solvolysiert und die Reaktionsprodukte mit Hilfe der gaschromatographischen Analyse und der Infrarotspektroskopie identifiziert. Wie es bei dieser kinetisch kontrollierten S_N1-Reaktion zu erwarten war, bestand das Reaktionsprodukt zu etwa 98 % aus Dicyclopropylcarbinol (Ib). Der Rest setzte sich zu etwa gleichen Teilen aus 1-Cyclopropyl-buten-1-ol-4 (s.S. 38) und 1-Cyclopropyl-butadien-1,3 (s.S. 47) zusammen. Die Anwesenheit der beiden letzten, durch Umlagerung entstandenen Produkte zeigt, dass die bei der Solvolyse entstehende p-Nitrobenzoesäure die Reaktion zum geringen Teil auch thermodynamisch kontrolliert.

4. Alkalische Verseifung des Dicyclopropylcarbinylacetats (IIb, X = Ac).

Während die Umsetzung von Dicyclopropylcarbinol (Ib) bzw. von seinem Natriumsalz mit Acetylchlorid neben Acetat schwer abtrennbares 1-Cyclopropyl-4-Chlor-buten-1 ergab (s.Gaschromatogramm Nr. 5), konnte aus Dicyclopropylcarbinol mit Acetanhydrid und Natriumacetat das Acetat in reiner Form und guter Ausbeute gewonnen werden.

Die alkalische Verseifung des Acetats mit methanolischem Kaliumhydroxid verläuft ausschliesslich unter Rückbildung von Dicyclopropylcarbinol.

Bei einer Hydrolyse des Acetates mit verdünnter Lauge in einem stark polaren Lösungsmittel sollte infolge der relativ grosssen Stabilität des Dicyclopropylcarbinylkations die im Prinzip nach S_N1 verlaufende Alkyl-Sauerstoffspaltung der i. allg. häufiger beobachteten Acyl-Sauerstoffspaltung vorgezogen werden.

Die Verseifung des Acetates in ^{18}O-haltigen Wasser müsste dann ^{18}O-haltiges Dicyclopropylcarbinol ergeben.

III. Beteiligung der Doppelbindung an nucleophilen Substitutionsreaktionen und Umlagerungen der Homoallylderivate.

1. Einleitung

Bei einer Nachbargruppenbeteiligung [29) 31)] oder "anchimeric assistance" greift eine dem Reaktionszentrum benachbarte, sterisch günstig gelegene Gruppe dadurch in das Reaktionsgeschehen ein, daß sie im Verlauf der Reaktion während eines gewissen Zeitraumes eine volle oder partielle Bindung zum Reaktionszentrum eingeht. Tritt diese Beteiligung während des geschwindigkeitsbestimmenden Schrittes ein, so verläuft die betreffende Reaktion i. allg. viel schneller als eine ähnliche ohne Nachbargruppenbeteiligung. Eine Konfigurationserhaltung am asymmetrischen C-Atom oder das Auftreten von Umlagerungsprodukten nach einer chemischen Reaktion weisen ebenfalls auf eine Nachbargruppenbeteiligung hin. Nahezu alle organischen Gruppen können eine solche Nachbargruppenbeteiligung geben (Nachbargruppenbeteiligung des Dreirings s. S. 21).

Besonders stark können sich die π-Elektronen der C=C-Doppelbindung an einer Reaktion beteiligen, wenn die sterischen Voraussetzungen so günstig sind, wie z. B. bei den anti-7-Norbornenyl-Derivaten: Das anti-Tosylat (X =OTs) wird um mehr als 10^5 mal so schnell wie die syn-Form und um 10^{11} mal so schnell wie die gesättigte Verbindung solvolysiert [32)].

---

31) W. Lwowski, Angew. Chem. 70, 483 (1958).
32) S. Winstein u. M. Shatavsky, J. Amer.Chem.Soc. 78,592 (1956).

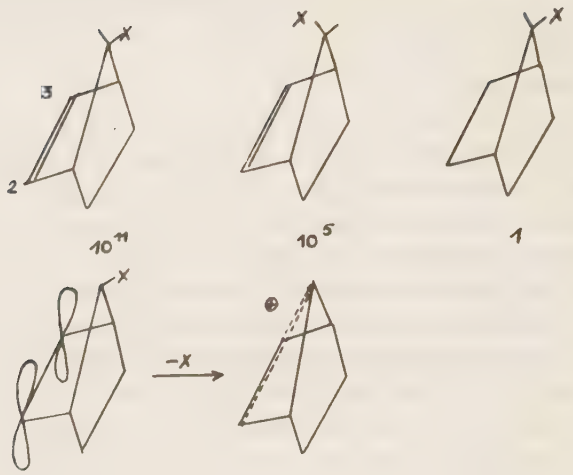


Abb. 5

Wie die Abb. 5 zeigt, liegen die π-Elektronenwolken bei den anti-Derivaten relativ nahe am C-Atom-7 im Rükken der austretenden Gruppe und erleichtern somit deren Abtrennung als Anion. Die entstehende positive Ladung kann sich nun infolge einer gewissen Verlagerung der π-Elektronen in Richtung C-Atom-7 auf die C-Atome-3,2 und 7 verteilen. Die dadurch gewonnene Mesomerieenergie erleichtert wiederum die Abtrennung des Substituenten X.

Bei ungesättigten aliphatischen Verbindungen, z. B. den Homoallylderivaten der Struktur III, führt die freie Drehbarkeit der Bindungen C_2-C_3 und C_3-C_4 (s. Zeichnung S.40) hauptsächlich zur thermodynamisch stabileren, gestreckten und damit für eine anchimere-Beteiligung der π-Elektronen ungünstigen Konstellation des Moleküls.

Eine Beteiligung der Doppelbindung an nucleophilen Substitutionsreaktionen am C-Atom-4 ist deshalb nach Ruzicka [33] kaum zu erwarten. Die Ergebnisse der Solvolysen verschiedener Homoallylderivate der allgemeinen Struktur III widerlegen jedoch diese Ansicht.

2. Umsetzungen der Homoallylhalogenide mit wässriger Kaliumcarbonatlösung und Silberoxid.

Die Homoallylhalogenide (IIIo - IIIe) wurden mit 1o %iger wässriger Kaliumcarbonatlösung ohne Rühren 3 Stdn. im Ölbad auf 11o° erhitzt oder mit frisch dargestelltem, feuchtem Silberoxid 36 Stdn. gerührt. Die Reaktionsprodukte wurden gaschromatographisch und mit Hilfe der Infrarotspektroskopie analysiert.

Die Umsetzungen mit Kaliumcarbonatlösung ergaben folgendes Ergebnis:

Das nur langsam solvolysierende 4-Brom-buten-1 (IIIo) lieferte neben unumgesetzten Bromid nur 2 % Buten-1-ol-4 und eine Spur Butadien.

1-Methyl-4-Chlor-buten-1 (IIIa, X = Cl) ergab neben nichtumgesetztem Chlorid 1o % Methylcyclopropylcarbinol (Ia). Das vermutlich ebenfalls entstehende 1-Methylbutadien-1,3 (IVa) wurde nicht identifiziert.

1-Cyclopropyl-4-Chlor-buten-1 (IIIb, X = Cl) bildete neben 5o % nichtumgesetztem Chlorid zu 35 % Dicyclopropylcarbinol (Ib) und 15 % 1-Cyclopropyl-butadien-1,3 (IVb) (s.Gaschromatogramm Nr. 2).

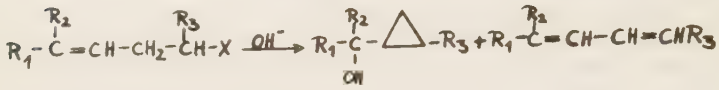
1-Methyl-1-Cyclopropyl-4-Chlor-buten-1 (IIId) ergab unter den angegebenen Reaktionsbedingungen keinen Alkohol. Neben nichtumgesetztem Chlorid wurde nur ungesättigter Kohlenwasserstoff gefunden. Da letzterer bei der Chlorwasserstoffabspaltung mit Natriumamylat ebenfalls das Hauptprodukt bil-

---

33) Vgl. J.W.Rowe, A.Melera, D.Arigone, O.Jeger u. L.Ruzicka, Helv.chim.Acta 4o, 1 (1957).

det, dürfte es sich um 1-Methyl-1-Cyclopropylbutadien-1,3 (IVd) handeln.

Entsprechend reagierte das 1,1-Dicyclopropyl-4-Brom-buten-1 (IIIe, X = Br) neben 85 % nichtumgesetztem Bromid wurde nur ungesättigter Kohlenwasserstoff erhalten (vermutlich 1,1-Dicyclopropylbutadien-1,3 IVe) (s.Gaschromatogramm Nr.12).



III I IV

IIIo $R_1=R_2=R_3=H$
IIIa $R_1=CH_3$, $R_2=R_3=H$
IIIb $R_1=\triangle$, $R_2=R_3=H$
IIIc $R_1=\triangle$, $R_2=H$, $R_3=CH_3$
IIId $R_1=\triangle$, $R_2=CH_3$, $R_3=H$
IIIe $R_1=R_2=\triangle$, $R_3=H$

Die Umsetzungen mit Silberoxid verliefen dagegen bei allen Halogeniden mit Ausnahme von 4-Brombuten-1 quantitativ:

4-Brom-buten-1 ergab neben 5o % nichtumgesetztem Bromid 35 % Buten-1-ol-4, ca. 1o % Butadien-1,3, 2 % Cyclopropylcarbinol (Io) (nur gaschromatographisch identifiziert) und 3 % Cyclobutanol (nur gaschromatographisch identifiziert) (s.Gaschromatogramm Nr. 1).

1-Cyclopropyl-4-Brom-penten-1 (IIIc, X = Br) lieferte sogar 99 % 2-Methyldicyclopropylcarbinol (Id) und 1 % ungesättigten Kohlenwasserstoff, dessen Struktur nicht aufgeklärt wurde.

1-Methyl-1-Cyclopropyl-4-Brom-buten-1 (IIId, X = Br) ergab 85 % Methyldicyclopropylcarbinol (Id) und 15 % ungesättigten Kohlenwasserstoff (s.Gaschromatogramm Nr. 1o).

1,1-Dicyclopropyl-4-Brom-buten-1 (IIIc, X = Br) lieferte 35 % Tricyclopropylcarbinol (Ie) und 65 % ungesättigten Kohlenwasserstoff (s.Gaschromatogramm Nr. 13).

Die Ergebnisse sind in der nachstehenden Tabelle nochmals zusammengefasst:

Homoallylhalogenid III	Kaliumcarbonat		Silberoxid	
	Alkohol I	Kohlenwasserst. IV	Alkohol I	Kohlenwasserst. IV
4-Brom-buten-1	-	Spur	2 %	1o %
1-Methyl-4-Chlor-buten-1	1o %	x %	nicht durchgeführt	
1-Cyclopropyl4-Chlor-buten-1	35 %	15 %	" "	
1-Cyclopropyl-4-Brom-buten-1	nicht durchgeführt		88 %	12 %
1-Cyclopropyl-4-Brom-penten-1	" "		99 %	1 %
1-Methyl-1-Cyclopropyl-4-Chlor-buten-1	-	25 %	nicht durchgeführt	
1-Methyl-1-Cyclopropyl-4-Brom-buten-1	nicht durchgeführt		85 %	15 %
1,1-Dicyclopropyl-4-Brom-buten-1	-	15 %	35 %	65 %

Mit Ausnahme von 4-Brom-buten-1 ergaben also alle untersuchten Homoallylhalogenide in keinem Fall die entsprechenden Homoallylalkohole.

3. Methanolyse des 1-Cyclopropyl-buten-1-ol-4-p-Toluolsulfonats (IIIb, X = OTs).

a) Darstellung des p-Toluolsulfonats.

Umsetzungen von Halogeniden mit Kaliumacetat in Eisessig, die Hydrolyse von Estern mit methanolischem Kaliumhydroxid (s.auch S. 32) sowie die Darstellung von p-Toluolsulfonaten aus Alkoholen und p-Toluolsulfochlorid in Gegenwart von Pyridin verlaufen i.allg. weitgehend nach einem S_N2-Mechanismus, ergeben also keine Umlagerungsprodukte.

Die Darstellung des offenkettigen ungesättigten Alkohols erfolgte deshalb durch Verseifung des aus 1-Cyclopropyl-4-Brom-buten-1 (IIIb, X = Br) und Kaliumacetat leicht zugänglichen Acetats (IIIb, X = Ac). Die Umsetzung von 1-Cyclopropyl-buten-1-ol-4 (IIIb, X = OH) mit p-Toluolsulfochlorid in Pyridin ergab dann das gewünschte Toluolsulfonat (IIIb, X = OTs).

Das Acetat, der Alkohol und das p-Toluolsulfonat ergaben die für eine Doppelbindung charakteristischen Reaktionen. Die Infrarotspektren zeigten ebenso wie das Ausgangsprodukt 1-Cyclopropyl-4-Brom-buten-1 neben den auf einen Dreiring deutenden Banden die für eine symmetrisch transdisubstituierte Doppelbindung charakteristischen Banden.

b) Solvolyse.

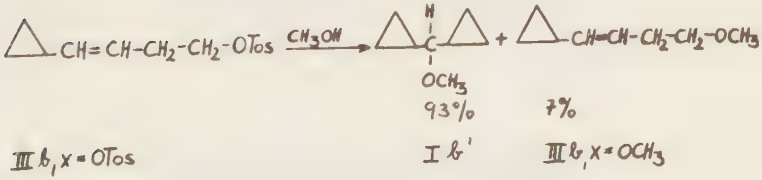
Das Toluolsulfonat wurde in Gegenwart von trockenem Calciumcarbonat in absol. Methanol 12o Stdn. auf 5o° erhitzt und dadurch vollständig solvolysiert.

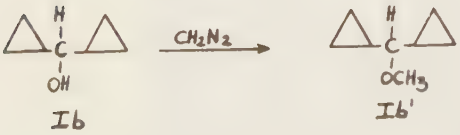
Die gaschromatographische Analyse der Solvolyseprodukte

ergab 93 % Dicyclopropylcarbinylmethyläther (Ib) und 7 % eines weiteren Reaktionsproduktes von etwas höherer Retentionszeit (s.Gaschromatogramm Nr. 7).

Dicyclopropylcarbinylmethyläther (Ib') wurde durch fraktionierte Destillation von dem höher siedenden Produkt abgetrennt. Das Infrarotspektrum war identisch mit dem aus Dicyclopropylcarbinol (Ib) und Diazomethan erhaltenen Äther, welcher durch die Elementaranalyse, das Infrarot- und das Kernresonanzspektrum eindeutig als Dicyclopropylcarbinylmethyläther identifiziert werden konnte.

Wie die Retentionszeit im Gaschromatogramm, bzw. der höhere Siedepunkt, das Infrarotspektrum sowie die für eine Doppelbindung charakterisitschen Reaktionen vermuten lassen, handelt es sich bei dem zu 7 % entstandenen Reaktionsprodukt um den Methyläther von 1-Cyclopropyl-buten-1-ol-4 (IIIb).





4. Mechanismus.

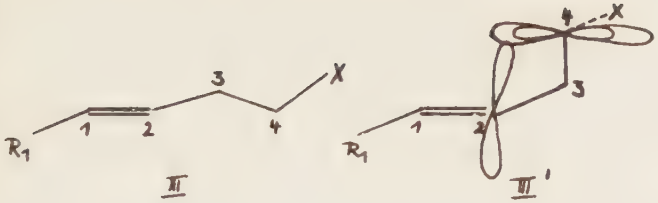
Die fast ausschliessliche Bildung eines Cyclopropanringes bei der Solvolyse der Homoallylderivate III kann nur mit einer starken Beteiligung der Doppelbindung am Reaktionsgeschehen erklärt werden. Für das Zustandekommen einer zum Dreiring führenden Bindung zwischen C_4 und C_2 sind folgende Faktoren von Bedeutung:

a) Die Reaktionen am C-Atom-4 müssen den Charakter einer S_N1-Reaktion besitzen.

b) Das Homoallylderivat bzw. das als Zwischenstufe entstehende Homoallylkation muss eine günstige Konstellation einnehmen, wobei weiterhin der vom C-Atom-4 als Anion abgestossene Substituent X die anti-Lage im Bezug auf die Doppelbindung einnehmen muss.

c) Effekte, die eine Delokalisierung des π-Elektronenpaares in Richtung auf das C-Atom-4 erleichtern, begünstigen die Dreiringbildung.

d) Je grösser die Stabilität des entstehenden Cyclopropylcarbinylkations ist, desto mehr wird die Dreiringbildung erleichtert.



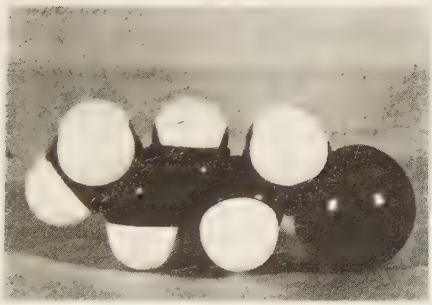


Abb. 6
Modell für III

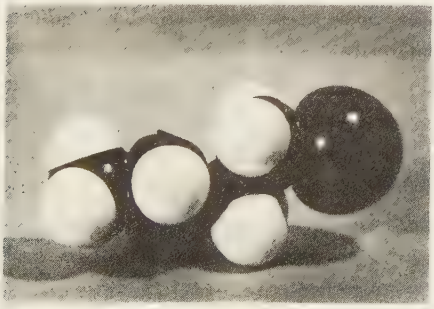


Abb. 7
Modell für III'

Zu a):

Die Verseifung primärer Alkylhalogenide erfolgte i.allg. bevorzugt nach einem S_N2-Mechanismus. Die Beteiligung einer Nachbargruppe und die Verwendung eines Lösungsmittels hoher DK begünstigen jedoch wie erwähnt die monomolekulare Reaktion.

Reaktionen mit Silberionen besitzen mit wenigen Ausnahmen ebenfalls den Charakter einer S_N1-Reaktion. Da die Ester starker Säuren, z.B. die p-Toluolsulfonate bei der Hydrolyse, bevorzugt zwischen der Alkylgruppe und dem Sauerstoff gespalten werden, kann bei der Solvolyse von 1-Cyclopropyl-buten-1-yl-4 p-Toluolsulfonat ebenfalls im Übergangszustand ein mehr- oder weniger "freies" Carbeniumion angenommen werden (dagegen ergibt die hauptsächlich nach einem S_N2-Mechanismus verlaufende Esterhydrolyse des 1-Cyclopropyl-buten-1-yl-4-Acetats mit methanolischem Kaliumhydroxid überwiegend offenkettigen Alkohol, s.S. 38).

Zu b):

Eine teilweise Erhaltung der optischen Aktivität bei Reaktionen mit eindeutigem S_N1-Charakter zeigt, dass die Annahme eines wirklich freien Carbeniumions nicht ganz korrekt ist. Im Augenblick seines Entstehens ist das Carbeniumion unsymmetrisch solvatisiert, da sich auf der einen Seite noch in nächster Nähe der Substituent X befindet. Erst mit der Zeit löst sich X ab und erst dann wird die Solvatation symmetrisch. Da das solvatisierte Homoallylkation, wie die Abwesenheit von offenkettigem Alkohol beweist, schnell, also ohne eine symmetrische Solvatation erreicht zu haben, mit der Doppelbindung reagiert, muss der Substituent X in Bezug auf die Doppelbindung eine anti-Lage einnehmen, zumal dann die π-Elektronen im Rücken des austretenden Substituenten stehen und mit Hilfe eines Feld-Effektes die Abstossung des Substituenten X als Anion erleichtern können.

Damit es zu einer Dreiringbildung kommen kann, muss das vakante p-orbital am C-Atom-4 mit dem p-orbital am C-Atom-2 zumindest so stark überlappen können, wie es für die Bildung einer "Bananenbindung" erforderlich ist. Bei der gestreckten in III abgebildeten Konstellation des Homoallylderivates bzw. des daraus entstehenden Homoallylkations kann das vakante p-orbital mit der Doppelbindung höchstens eine sog. p-π-Überlappung eingehen, welche nach Berechnungen von Mulliken [34] mit zunehmendem Abstand der Ladungszentren sehr rasch abnimmt und zur Bildung einer Dreiringbindung nicht ausreicht.

Die gestreckte, thermodynamisch stabilere Konstellation III kann durch Drehung um die C_2-C_3-Bindung in die Konstellation III' überführt werden. Da die Energiedifferenz zwischen den beiden Konstellationen nur etwa 2-3 kcal/Mol beträgt, ist es berechtigt anzunehmen, dass bei Zimmertemperatur die "gewinkelte" Konstellation III' ebenfalls zum geringen Teil in einem Gleichgewicht mit der gestreckten Form vorliegt. Bei den aus der gewinkelten Konstellation entstehenden Homoallylkationen liegen die Achsen des vakanten p-orbitals am C-Atom-4 und des p-orbitals am C-Atom-2 in der Ebene der C-Atome C_4, C_3 und C_2 wodurch eine zur Bildung einer Dreiringbindung ausreichende Überlappung zustande kommen kann. Dass bei dieser Konstellation tatsächlich eine grosse, sog. 1,3-Wechselwirkung stattfinden kann, zeigt auch ein Vergleich der Delokalisierungsenergie des Allyl- und Homoallylkations. Beim Allylkation beträgt diese 16,4 kcal/Mol, für das Homoallylkation wurde sie von Winstein und Simonetta [35] nach einer halb- empirischen Molekular-Orbital-Methode zu 6 kcal/Mol geschätzt.

---

34) R.S. Mulliken, J.Chem.Phys. 17, 1248 (1949).
35) M. Simonetta u.S.Winstein, J.Amer.chem.Soc. 76,18 (1954).

Nach der Delokalisierung der π-Elektronen und Bildung einer Dreiringbindung zwischen den Atomen C_4 und C_2 erfolgt der nucleophile Angriff eines Lösungsmittel Moleküls bzw. der OH^- oder CH_3O^--Ionen am C-Atom-1, so dass es zur Bildung der Cyclopropylcarbinole I bzw. deren Methyläther kommt.

Daneben bildet sich in beträchtlichen Mengen ungesättigter Kohlenwasserstoff, wodurch eine zweite Möglichkeit zur Stabilisierung des Moleküls gegeben ist. Die überwiegende Bildung von ungesättigtem Kohlenwasserstoff bei der Umsetzung der Halogenide mit Kaliumcarbonatlösung deutet auf eine bevorzugte E 2-Abspaltung. Bei der Umsetzung der Halogenide mit Silberoxid dürfte die Abspaltung nach E 1 überwiegen.

Zu c):

Für die Entstehung einer Dreiringbindung ist weiterhin Voraussetzung, dass die Delokalisierung der π-Elektronenwolke in Richtung C-Atom-4 nicht durch stark elektronenanziehende Gruppen am C-Atom-1 erschwert oder sogar verhindert wird. In diesem Falle könnte es sogar zur Vierringbildung kommen, (nach Winstein und Simonetta [35] ist eine "1,4-Wechselwirkung" ebenfalls denkbar).

Bei den genannten Solvolysen waren die Substituenten (R_1,R_2) am C-Atom-1 Wasserstoff, die Methyl- oder Cyclopropylgruppe. Beim 4-Brombuten-1 (R_1=R_2=H) ist die Ausbildung einer reaktionsfähigen Grenzstruktur mit einer negativen Ladung am C-Atom-1 oder-2 nahezu gleich wahrscheinlich, die einseitige Verschiebung der π-Elektronenwolke wird also nicht durch einen induktiven Effekt erleichtert. Danach ist bei der Solvolyse der Homoallylderivate IIIo (R_1=R_2=H) nur eine geringe Drei- oder Vierringbildung zu erwarten. Tatsächlich entstehen bei der Umsetzung von 4-Brom-buten-1 mit feuchtem Silberoxid neben 35 % Buten-1-ol-4 nur 2 % Cyclopropylcarbinol und 3 % Cyclobutanol.

Bei $R_1 = CH_3$ tritt eine Elektronenverschiebung in Richtung auf das C-Atom-4 ein, da das gesättigte, sp^3-hybridisierte C-Atom der Alkylgruppe eine geringe Elektronegativität als das sp^2-C-Atom der Doppelbindung besitzt.

Danach ist es verständlich, dass die Solvolyse des 1-Methyl-4-Halogen-butens-1 keinen Vierring, sondern nur Dreiringalkohol ergibt.

Der schwache elektronenziehende Effekt der Cyclopropylgruppe beruht darauf, dass beim Dreiring keine optimale sp^3-Hybridisierung der Ring-C-Atome erreicht werden kann. Das Dreiring C-Atom hat daher gegenüber einem vollkommen sp^3-bastardisierten C-Atom eine grössere, gegenüber dem ungesättigten sp^2-C-Atom eine geringere Elektronegativität. Das Fehlen von offenkettigen und Vierring-Alkoholen bei der Solvolyse der Homoallylderivate IIIb - IIIe stimmt mit diesen Überlegungen überein.

Zu d):

Die Dreiringbildung müsste um so leichter erfolgen, je grösser der elektronenspendende Effekt des Substituenten am C-Atom-1 ist, also bei $R_1 = CH_3$ leichter als bei R_1 = Cyclopropyl. Bei der Solvolyse von 1-Cyclopropyl-4-chlor-buten-1 bzw. 1-Methyl-4-Chlor-buten-1 unter vollkommen gleichen Bedingungen wurden 35 % bzw. 10 % Dreiringalkohol erhalten. Die Methanolyse der entsprechenden p-Toluolsulfonate ergab beim methylsubstituierten 30 %, beim cyclopropylsubstituierten jedoch 93 % des entsprechenden Cyclopropylcarbinylmethyläthers.

Dieser scheinbare Widerspruch erklärt sich dadurch, dass das bei R_1 = Cyclopropyl intermediär entstehende Dicyclopropylcarbinylkation eine grössere Stabilität besitzt als das bei $R_1 = CH_3$ entstehende Methylcyclopropylcarbinylkation (s.S. 23).

Danach wäre bei den 1-Methyl-1-Cyclopropyl- und erst recht bei den 1,1-Dicyclopropylhomoallylderivaten (IIId bzw. IIIe) eine besonders starke, zur Dreiringbildung führende Beteiligung der Doppelbindung zu erwarten. Umsetzungen von 1-Methyl-1-Cyclopropyl- und 1,1-Dicyclopropylhomoallylhalogeniden mit 10 %iger Kaliumcarbonatlösung unter den gleichen Bedingungen wie zuvor ergaben nur ungesättigten Kohlenwasserstoff. Weder im Gaschromatogramm noch im Infrarotspektrum konnte Alkohol nachgewiesen werden. Erst die Umsetzungen mit feuchtem Silberoxid ergaben die "rückisomerisierten" Alkohole (Id und Ie), jedoch in wesentlich geringeren Ausbeuten als die unter gleichen Bedingungen durchgeführten Umsetzungen der 1-Methyl- bzw. 1-Cyclopropylhomoallylhalogenide.

Nach den Modellen der Homoallylderivate IIId und IIIe ist besonders bei IIIe eine sterische Behinderung der Drehung um die C_2-C_3-Bindung denkbar. Die in der gestreckt Konstellation vorliegenden Moleküle der Homoallylderivate gehen im Laufe der Solvolyse durch Drehung um die genannte C_2-C_3-Bindung in die für eine Dreiringbildung erforderlich Konstellation III' über. Bei einer sterischen Behinderung dieser Drehung wird eine Erschwerung der Dreiringbildung verständlich.

Für eine genauere Differenzierung aller genannter Effekte sind neben einer Reihe von weiteren Umsetzungen vor allem kinetische Untersuchungen erforderlich.

Bis jetzt kann die in dieser Arbeit gemessene Solvolyse geschwindigkeitskonstante des 1-Cyclopropyl-buten-1-yl-4-/-naphthylsulfonats leider nur mit den im folgenden genannt β-Naphthylsulfonaten [36] verglichen werden:

Δ^2Cyclopentenylcarbinyl-β-naphthylsulfonat in Methanol bei 60° : 2,27 · 10^{-6}. Phenylcyclopropylcarbinyl-β-naphthyl sulfonat in Methanol bei 60° : 6,9 · 10^{-6}.

---

36) M. Hanack, S. Kang u. H. Schneider unveröffentl. Versuche

IV. Darstellung und Eigenschaften von Verbindungen, die in Konjugation zu zwei oder drei konjugierten Doppelbindungen einen Dreiring besitzen.

1. 1-Cyclopropyl-butadien-1,3.

Ausgehend von 4-Brom- bzw. 4-Chlor-1-Cyclopropylbuten-1 konnte das bisher noch unbekannte 1-Cyclopropylbutadien-1,3 dargestellt werden, wenn das Halogenid einer E_2-Abspaltung unterworfen wurde.

Bei der Chlorwasserstoffabspaltung aus 1-Cyclopropyl-4-Chlorbuten-1 mit Hilfe von Natriumamylat wurden neben dem Dien noch zwei weitere nicht identifizierte Produkte gebildet.

Zur Abspaltung von Bromwasserstoff wurde das Bromid in eine auf 150° erhitzte 2-Butylcyclonexanol-Natrium-Lösung [37] eingetragen und das gebildete 1-Cyclopropylbutadien-1,3 vom Sdp.: 111-113° laufend abdestilliert. Das so gewonnene Dien war gaschromatographisch einheitlich. Es dimerisierte bei längerem Stehenlassen bei Raumtemperatur, besonders in Gegenwart von Verunreinigungen, konnte aber durch erneute Destillation wieder in reiner Form gewonnen werden.

Besonders auffallend war jedoch seine große Reaktionsfähigkeit gegenüber einer philodienen Verbindung.

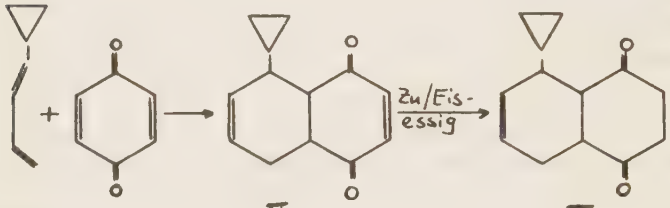
Die zunächst intensiv gelbe Lösung von Maleinsäureanhydrid in 1-Cyclopropylbutadien-1,3 erwärmte sich von selbst und erstarrte nach einiger Zeit fast quantitativ zu einem nahezu farblosen Kristallbrei, dem Maleinsäureaddukt vom Schmp.: 84-85°.

Das Addukt wurde auch schon bei Raumtemperatur aus einer benzolischen Lösung der Komponenten teilweise abgeschieden.

---

37) Vgl. M.Hanack u. R. Hähnle, Chem.Ber. 95,191 (1961).

Nach kurzem Erwärmen einer benzolischen Lösung von p-Benzochinon und Cyclopropylbutadien wurde in nahezu quantitativer Ausbeute ein grünliches, unbeständiges Addukt V gewonnen, das mit Zink und Eisessig zu der farblosen, beständigen Dihydroverbindung VI vom Schmp.: loo -lol° reduziert werden konnte.



IVb V VI

Zu Beginn der Diensynthese ist ("wenigstens in einigen Fällen"[38]) ein Zustand denkbar, in dem eine gewisse Elektronendichte einseitig vom Dien zum Philodien übergegangen ist. Dieser Übergang kann beim Cyclopropylbutadien sowohl durch den schwach elektronenspendendenden (gegenüber der Doppelbindung) Effekt wie den auf Seite 2oerwähnten Feldeffekt der Cyclopropylgruppe erleichtert werden, wobei jedoch für letzteren eine entsprechende Konformation des Cyclopropanringes im Anfangszustand der Diensynthese vorausgesetzt werden muss.

Dass bei der Darstellung des Diens aus den Homoallylhalogeniden (IIIb, X = Cl oder Br) keine Isomerisierung des Cyclopropanringes eingetreten war, zeigten die Infrarot-

38) Vgl. z.B. a) E.S.Gould, Mechanismus u.Struktur in der Organischen Chemie, Verlag Chemie 1962, S. 64o.; b) Eu.Müller, Neuere Anschauungen der Organischen Chemie 2.Auflage, Springer-Verlag 1957, S. 3o8.

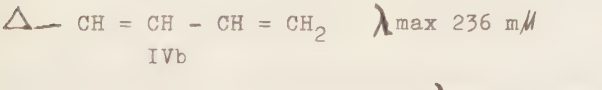
und Kernresonanzspektren des Diens und der daraus gewonnenen Addukte. Im Infrarotspektrum des Diens (IVb) zeigten sich die auf einen Dreiring hinweisenden Banden bei 807 und 1018 cm^{-1}, im Maleinsäure- und p-Benzochinonaddukt (VI) bei 822 und 1020 cm^{-1}. Das Kernresonanzspektrum stimmte jeweils mit der angegebenen Konstitution überein.

Das Ultraviolettspektrum des 1-Cyclopropylbutadiens (IVb) zeigte ein Absorptionsmaximum bei 236 mμ ($\log\varepsilon$ = 4.43) und war damit etwas nach längeren Wellenlängen verschoben als bei anderen alkylsubstituierten Butadienen:

$CH_2 = CH - CH = CH_2$ λmax 217 mμ

$CH_3 - CH = CH - CH = CH_2$ λmax 224 mμ

$H_2C = C(CH(CH_3)(CH_3)) - CH = CH_2$ λmax 225 mμ



IVb

$CH_2 = CH - CH = CH - CH = CH_2$ λmax 258 mμ

Durch den elektronenspendenden Effekt der Alkylgruppe wird die Kernladung der C-Atome für die π-Elektronen stärker abgeschirmt, wodurch die π - π^*-Anregung (hervorgerufen durch Elektronenübergänge zwischen den höchsten besetzten und den niedrigsten unbesetzten π-Molekularbahnen) erleichtert und damit das Absorptionsmaximum nach längeren Wellenlängen verschoben wird. Die in letzter Zeit umstrittene "Hyperkonjugation" würde ebenfalls eine Rotverschiebung des Absorptionsmaximums bedingen.

Mit zunehmender Konjugation nehmen die energiereichen Grenzstrukturen der angeregten Zustände wesentlich schneller zu als die energiearmen Grenzstrukturen des Grundzu-

standes. Die Energiedifferenz zwischen den obersten besetzten und den untersten unbesetzten π-Elektronenzuständen wird somit immer geringer, d.h. die π- π^*-Bande verschiebt sich immer mehr nach Rot. Obwohl die Cyclopropylgruppe einen geringeren elektronenschiebenden Effekt als die Methylgruppe besitzt, wurde die π- π^*-Bande beim 1-Cyclopropylbutadien-1,3 bei höheren Wellenlängen als bei den entsprechenden alkylsubstituierten Verbindungen beobachtet. Danach sollte die Rotverschiebung beim 1-Cyclopropylbutadien-1,3 auf einer Konjugation der relativ schwach gebundenen Valenzelektronen des Dreirings mit den π-Elektronen der Doppelbindung beruhen, wodurch beim 1-Cyclopropylbutadien das Konjugationssystem des 1,3-Butadiens erweitert wird.

Wie ein Vergleich der Lage der Absorptionsmaxima von 1-Cyclopropylbutadien und 1,3,5-Hexatrien zeigt, wird die Größe der Bandenverschiebung durch eine echte Doppelbindung jedoch nicht erreicht.

Entsprechende Beobachtungen konnten auch am 6,6-Dicyclopropylfulven gemacht werden.

2. 6,6-Dicyclopropylfulven.

Die schon erwähnten Umsetzungen von Dicyclopropylketon mit Methylmagnesiumjodid und Dyclopropylmagnesiumbromid, die in glatter Reaktion zu den Alkoholen Id und Ie führten, ließen vermuten, daß das Dicyclopropylketon auch bei anderen Reaktionen wie ein aliphatisches Keton reagieren würde. Dieses konnte durch die Darstellung des Dicyclopropylfulvens (VII) gezeigt werden.

Dicyclopropylketon reagierte mit Cyclopentadien in Gegenwart von Natriumäthylat glatt zum Dicyclopropylfulven, das durch anschließende Wasserdampfdestillation in einer Ausbeute von 30 % als orangegelbe Flüssigkeit erhalten wurde.

Mit Maleinsäureanhydrid wurden (wie bei anderen Fulvenen [39]) je nach Reaktionsbedingungen zwei stereoisomere Addukte erhalten. Die stereochemische Selektivität geht bei den Dienreaktionen mit Fulvenen dadurch verloren, dass bei beiden Orientierungskomplexen (s.Abb. 7) eine nahezu gleiche Anhäufung der Doppelbindungssysteme erzielt werden kann [38].

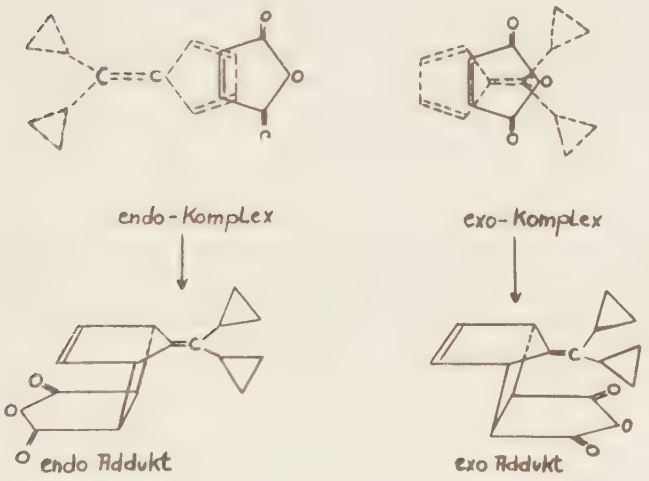


Abb. 7

In kaltem Benzol oder Äther wurde ausschliesslich das endo-Addukt (die Bezeichnung "endo" wurde auf Grund der Ergebnisse bei anderen Fulvenadditionen gewählt [39]) vom Schmp.: 120-122° gebildet. In siedendem Benzol entstand ein Isomerengemisch, woraus jedoch das exo-Addukt infolge seiner Unbeständigkeit nicht durch fraktionierte Kristallisation abgetrennt werden konnte. Auf Grund der verschiedenen

---

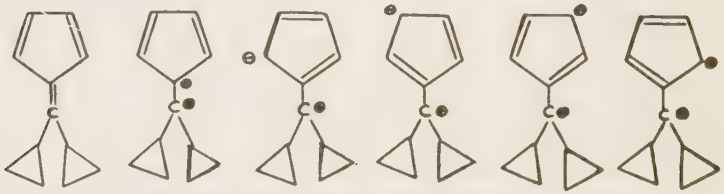
39) Sammelreferat: H.D.Jesse, Chem.Rev. 53,167 (1953).

Kristallformen der Addukte (endo-Addukt:Prismen, exo-Addukt:Blättchen) konnte das exo-Addukt vom Schmp.: 85-86° leicht mechanisch aus dem Gemenge abgetrennt werden. Im Gegensatz zum endo-Addukt zerfällt es in Lösung langsam wieder in seine Komponenten. Besonders rasch tritt dieser Zerfall beim Erhitzen einer alkoholischen Lösung ein.

Das Ultraviolettspektrum des 6,6-Dicyclopropylfulvens zeigte ein Absorptionsmaximum bei 289 m (log ε =3.26) und war damit bedeutend nach längeren Wellenlängen verschoben als bei den 6,6-alkylsubstituierten Fulvenen[39]:

6,6-Dimethylfulven λ_{max} = 27o mμ
6-Methyl, 6-Isopropylfulven λ_{max} = 271 mμ

Wie die Dipolmomente der Fulvene zeigen, beteiligen sich bereits am Grundzustand energiereiche, polare Grenzstrukturen (VII_{2-5}), deren Stabilität offenbar mit dem in diesen Strukturen vorliegenden, cyclischen Konjugationssystem von 6-π-Elektronen zusammenhängt [4o].



VII_1 VII_2 VII_5

4o) Vgl. H.A. Staab, Einführung in die theoretische Organische Chemie, Verlag. Chemie 196o, S. 123.

Im 6,6-Dicyclopropylfulven wird die positive Ladung am C-Atom-6 durch die beiden Dreiringe besonders stabilisiert, (Dicyclopropylkation) d.h. die Beteiligung der energiereichen, polaren Grenzstrukturen am Grundzustand des 6,6-Dicyclopropylfulvens ist grösser als beim 6,6-Dimethylfulven. Die damit verbundene Senkung der Energiedifferenz von Grund- und Anregungszuständen kann dann zu der beobachteten langwelligen Verschiebung der Absorption führen. Die relativ schwach gebundenen Elektronen der beiden Dreiringe bewirken ausserdem noch eine gewisse Erweiterung des Konjugationssystems der Fulvene, wodurch das Absorptionsmaximum ebenfalls nach langen Wellen verschoben wird.

V. Substitutionsreaktionen am Cyclopropanring.

1. Substitution von Brom.

Sekundäre Bromide können durch Erhitzen mit Triphenylphosphin in benzolischer Lösung i. allg. relativ leicht zu den entsprechenden Triphenylphosphoniumsalzen umgesetzt werden [41].

Bei der Umsetzung von Cyclopropylbromid mit einer benzolischen Lösung von Triphenylphosphin bei 100° im Bombenrohr konnte auch nach 100 Stdn. keine Salzbildung beobachtet werden.

2. Abspaltung von Wasserstoff.

Bei der Pyrolyse von Acetaten [42] wird der Acetatrest zusammen mit einem benachbarten, cis-ständigen Wasserstoffatom als Essigsäure abgespalten. Dabei muss sowohl die Bindung zwischen Kohlenstoff und Sauerstoff (Alkyl-Sauerstoffspaltung) als auch eine Bindung zwischen Kohlenstoff und Wasserstoff gelöst werden.

Für eine quantitative Pyrolyse von sekundären Acetaten sind i. allg. Temperaturen von 350° - 450° ausreichend. Wie auf Seite 24 erklärt wurde, kann bei den Estern des Dicyclopropylcarbinols relativ leicht eine Alkylsauerstoffspaltung erzielt werden. Danach sollte eine Pyrolysetemperatur von 400° zur quantitativen Umsetzung von Dicyclopropylcarbinylacetat (IIb, X = Ac) ausreichen.

Die Pyrolyse bei 410° ergab jedoch zu 90 % nichtumgesetztes Acetat zurück.

---

41) Sammelreferat: U. Schöllkopf, Angew. Chem. 71, 260 (1958).
42) Sammelreferat: C.H. De Puy u. R.W. King, Chem. Rev. 60, 431 (1960).

Offenbar ist zur Trennung der Dreiring C-H-Bindung mehr Energie erforderlich als zur Spaltung einer C-H-Bindung in höheren Ringen.

Eine nahezu quantitative Umsetzung konnte erst bei 55o° beobachtet werden. Erhalten wurde eine Reihe von verschiedenen Kohlenwasserstoffen, von denen einer im Gaschromatogramm auch bei verschiedenen Analysebindungen stets die gleiche Retentionszeit wie 1-Cyclopropylbutadien-1,3 (IVb) zeigte (s.Gaschromatogramm Nr. 6).

Das extrem geringe Reaktionsvermögen von Cyclopropylverbindungen bei S_N1-, S_N2- und radikalischen Reaktionen wurde schon verschiedentlich beobachtet und von Brown und Mitarbeiter mit Hilfe der von ihnen aufgestellten "I-strain-Theorie" erklärt [43].

---

43) H.C. Brown, R.S.Fletcher u.R.B.Johannesen, J.Amer. chem.Soc. 73, 212 (1951).

Zweiter Teil

Umsetzungen kleiner Kohlenstoffringe mit Fluorwasserstoff.

I. H-F-Bindung.

1. Im Gaszustand.

Auf die zahlreichen, zum Teil sich widersprechenden Arbeiten [44] über die H-F-Bindung soll hier nicht näher eingegangen werden. Ein Vergleich der Dipolmomente der Halogenwasserstoffe ergibt, dass Fluorwasserstoff das weitaus grösste Dipolmoment und damit die grösste Polarität besitzt.

2. Im flüssigen Zustand.

Die physikalischen Konstanten lassen vermuten, dass im flüssigen Fluorwasserstoff unsymmetrische, gestreckte, zum Teil auch ringförmige Assoziate vorliegen [45].

---

44) Vgl. z.B. a) L. Pauling, The nature of the chemical bond, New York 1940, S. 43,69,70.; b) E.Warhurst, Trans.Faraday Soc. 45,461 (1949).; c) S.C.C.Jatkar, S.B.Kulkarni u.S.N.Gopalaswamy, Current Sci 18, 131 (1949).

45) Vgl. z.B. a) N.V.Sidgwick, The chemical elements and their compounds Bd. 2 Oxford, 1950 S. 1107.; b) W.D. Kumler, J.Amer.chem.Soc. 52, 600 (1935).; c) W.Hückel, Theoretische Grundlagen der Organischen Chemie, Bd.II 8 Aufl., Leipzig, Akad.Verlagsges. 1956, S. 280.; d) S.H. Bauer, J.Y. Beach u.J.H.Simons, J.Amer.chem.Soc. 61, 19 (1939).; e) T.G.Pearson u.P.L.Robinson, J.Chem. Soc. (London) 1934, 36.

3. In Lösung.

In den folgenden Untersuchungen wurde als Lösungsmittel meistens Petroläther vom Sdp.: 3o-5o°, Methylenchlorid oder Tetrachlorkohlenstoff verwendet. Die Molpolarisation und die Infrarotspektren des in Tetrachlorkohlenstoff oder n-Heptan gelösten Fluorwasserstoffs zeigen, dass Fluorwasserstoff in diesen Lösungen vorwiegend monomer vorliegt [46]. Da die Löslichkeit von Fluorwasserstoff in Pentan oder Hexan kaum mehr als o,1 Gewichtsprozent beträgt[47] und bei den folgenden Untersuchungen das Gewichtsverhältnis von Petroläther zu Fluorwasserstoff meist 4o : 1 war, lagen also nur rund o,oo4 Gewichtsprozente des angewandten Fluorwasserstoffs vollkommen gelöst vor.

---

46) Vgl. z.B. a) A.J.Weith, M.E.Hobbs, P.M.Gross, J.Amer. chem.Soc. 7o, 8o5 (1948).; b) A.M.Buswell, R.L. Maycock u.W.H.Rodebush, J.Chem.Phys. 8, 362 (194o).

47) Vgl. E.B.Butler, C.B.Mülles u.C.S.Kuhn, Ind.engg.chem. 38, 147 (1946).

II. Überblick über die in der vorliegenden Arbeit hydrofluorierten, substituierten (Substituent = R) Cyclopropansysteme tricyclischer und monocyclischer Strukturen. Synthesen der Ausgangsprodukte.

1. Direkte Addition unter Ringsprengung erfolgte bei:

R = -H	Isotricyclen
= $-CH_3$	Tricyclen
= $-CH_2Cl$	Tricyclylchlorid
= $-\underset{R}{\overset{|}{C}}H-Cl$	Cyclocamphanylchlorid

2. Die primäre Addition von Fluorwasserstoff an den Substituenten erfolgte bei:

R = $-CH_2OH$	Tricyclol, Cyclopropylcarbinol
= $-CH_2OCH_3$	Tricyclolmethyläther, Cyclopropylcarbinylmethyläther.
= $-\underset{R}{\overset{|}{C}}H-OH$	Cyclocamphanol, Methylcyclopropylcarbinol und Dicyclopropylcarbinol.

3. Eine Ringöffnung gelang nicht bei:

R = -COOH	Tricyclensäure, Cyclopropancarbonsäure
= -COOR	Tricyclensäuremethylester, Cyclopropandicarbonsäuredimethylester (Isomerengemisch).
= -COCl	Tricyclensäurechlorid.
= $-\underset{R}{\overset{|}{C}}=O$	Cyclocamphanon, Cyclopropylmethylketon Dicyclopropylketon, 2-Methyldicyclopropylketon.

4. Synthesen der Ausgangsprodukte.

a) Tricyclenderivate [7] (Strukturformeln s.Infrarotspektren S.89).

Tricyclen wurde nach einem modifizierten Verfahren von Meerwein aus Campherhydrazon und Quecksilberoxid dargestellt [48]. Es enthielt noch etwa 3 % Camphen, das durch Oxidation mit alkalischer Permanganat-Lösung entfernt werden konnte.

Durch Zersetzung von ω-Nitrocamphen mit konz. Schwefelsäure konnte bei Einhaltung bestimmter Reaktionsbedingungen in 4o %iger Ausbeute reine Tricyclensäure [49] gewonnen werden. Ausgehend von dieser waren alle anderen Tricyclensäurederivate leicht zugänglich: Der Methylester und das Säurechlorid durch Umsetzung der Säure mit Methanol und Schwefelsäure bzw. Phosphortrichlorid.

Tricyclensäurefluorid aus Tricyclensäurechlorid und Kaliumfluorid.

Tricyclol aus dem Methylester durch Reduktion mit Lithiumaluminiumhydrid.

Tricyclolmethyläther und Tricyclylchlorid [5o] durch Umsetzung von Tricyclol mit Diazomethan [51] bzw. mit Phosphorpentachlorid, wobei noch ein Nebenprodukt, vermutlich 6-Chlor-camphen gebildet wurde, welches durch fraktionierte Destillation abgetrennt werden konnte.

---

48) Vgl. a) H.Meerwein u.K. van Emster, Ber.dtsch.chem. Ges. 53, 1815 (1925),; b) S.Nametkin u. A.Zabrodin, Liebigs Ann.Chem. 441, 181 (1925),; c) Dtsch.Reichs. Pat. 353933 vom 12.8.192o Chemische Fabrik auf Actien (vorm.E.Schering) Friedländer 14, 5o8 (1921/25).

49) Vgl. J.Bredt u.R.May, Chemiker-Ztg. 33,1265 (19o9).

5o) Vgl.P.Lipp, Ber.dtsch.chem.Ges. 53, 769 (192o).

51) Vgl. Eu.Müller u.W.Rundel, Angew.Chem. 7o,1o5 (1958).

b) Isotricyclenderivate [7] (Strukfurformeln s.Infrarotspektren S.9o).

Nachdem Diazocampher [52] in Gegenwart von Kupferpulver in Diäthylenglykol mit 85 %iger Ausbeute zu erstaunlich reinem Cyclocamphanon zersetzt werden konnte, bot die Darstellung der Isotricyclenderivate keine Schwierigkeiten mehr:

Cyclocamphanon wurde durch Reduktion mit Lithiumaluminiumhydrid in exo- und durch Reduktion mit Natrium in Alkohol in endo- Cycloamphanol überführt [52] , welches mit Diazomethan zu endo-Cyclocamphanylmethyläther umgesetzt wurde. Aus dem endo-Cyclocamphanol wurde mit Phosphorpentachlorid Cyclocamphanylchlorid [52] dargestellt. Es erwies sich im Gaschromatogramm als sterisch nicht einheitlich. Durch Zusatz von Eisen-III-Chlorid bei der Umsetzung des Cyclocamphanols mit Phosphorpentachlorid konnte sterisch nahezu einheitliches Cyclocamphanylchlorid gewonnen werden.

Die Reduktion des Ketons nach Wolff-Kishner gab in guter Ausbeute gaschromatographisch einheitliches Isotricyclen [52].

c) Einfache Cyclopropanderivate

Ihre Synthesen wurden schon im ersten Teil der Arbeit behandelt.

d) Cyclobutanol und Cyclobuten.

Cyclobutanol wurde durch Isomerisierung von Cyclopropylcarbinol mit verdünnter Salzsäure dargestellt [12]. Durch mehrfache fraktionierte Destillation über eine Kolonne gelang es, die Nebenprodukte (unverändertes Cyclopropylcarbinol, Homoallylalkohol, Cyclobutyl- und Homoallylchlorid) abzutrennen und gaschromatographisch einheitliches Cyclobutanol vom Sdp. 122 - 123° in 65 %iger Ausbeute zu erhalten. Cyclobuten wurde, von Pentaerythrit ausgehend, über Pentaerythryltetrabromid, Methylencyclo-

52) J.Bredt u.W.Holz, J.prakt.Chem. [2] 95, 133 (1917).

butan, Cyclobutanon und schliesslich durch thermische Zersetzung von Cyclobutyltrimethylammoniumhydroxid dargestellt [53].

---

53) J.D. Roberts u.C.W.Sauer, J.Amer.chem.Soc. 71, 3925 (1949).

III. Primäre Addition von Fluorwasserstoff an den Dreiring.

1. Mechanismus der Ringöffnung.

Wie das Ergebnis der Hydrofluorierung von Tricyclen zeigt, besteht der erste Schritt der Ringöffnung in der Addition eines Protons oder eines $(H_2F)^+$-Ions an den Dreiring (s.S. 64).

Wie können diese Ionen gebildet werden?

Aus einer geringen Eigenleitfähigkeit des reinen Fluorwasserstoffs (über 99 % des angewandten Fluorwasserstoffs lagen bei den folgenden Untersuchungen ungelöst, also in reiner flüssiger Form vor) kann auf eine schwache Dissoziation infolge einer Autoprotolyse nach: $2HF \rightleftarrows (H_2F)^+ + F^-$ geschlossen werden. Die durch Addition an den Dreiring aus dem Gleichgewicht herausgenommenen $(H_2F)^+$-Ionen könnten danach laufend nachgeliefert werden. Da bei den angewandten Lösungsmitteln, wie schon erwähnt, ein geringer Teil des Fluorwasserstoffs auch monomer vorliegt, kann eine Protonenaddition an den Dreiring auch aus einer polarisierten Form des Fluorwasserstoffs heraus erfolgen.

Durch einen Substituenten kann die C-C-Bindung eines Dreirings in verschiedener Weise polarisiert werden: Bei einem elektronensaugenden Substituenten werden sich deshalb die Protonen oder $(H_2F)^+$-Ionen bevorzugt bei dem substituierten C-Atom des Dreirings aufhalten.

Bei einem elektronenspendenden Substituenten dagegen bei den unsubstituierten C-Atomen.

Die Art des Substituenten wird somit letzten Endes bestimmen, ob das Reaktionsprodukt der Hydrofluorierung eines Dreirings ein primäres (Substituent saugt Elektronen) oder ein sekundäres (Substituent spendet Elektronen) Fluorid darstellt (vgl. auch S.64 u.S.66).

2. Die Hydrofluorierung von Tricyclen und Isotricyclen

Tricyclen I (s. Formelübersicht 1) setzte sich bei 0° schon nach 30 Minuten mit Fluorwasserstoff quantitativ zu Camphenhydrofluorid VI, Isobornylfluorid VII und Camphen VIII um (die Identifizierung erfolgte mit Hilfe der aus Camphen und Fluorwasserstoff dargestellten Vergleichspräparaten [54]. Die Konfiguration der Fluoride steht nicht fest. Die Bezeichnung Camphenhydrofluorid und Isobornylfluorid erfolgte in Analogie zur Chlorwasserstoffaddition an Camphen). Isotricyclen ergab bei 0° selbst nach 8 Stdn. Reaktionszeit keinen quantitativen Umsatz.

Hierin scheint sich also das alkylsubstituierte Cyclopropansystem analog der alkylsubstituierten Doppelbindung zu verhalten, die ebenfalls leichter Additionen eingeht als die Doppelbindung ohne Alkylsubstituent.

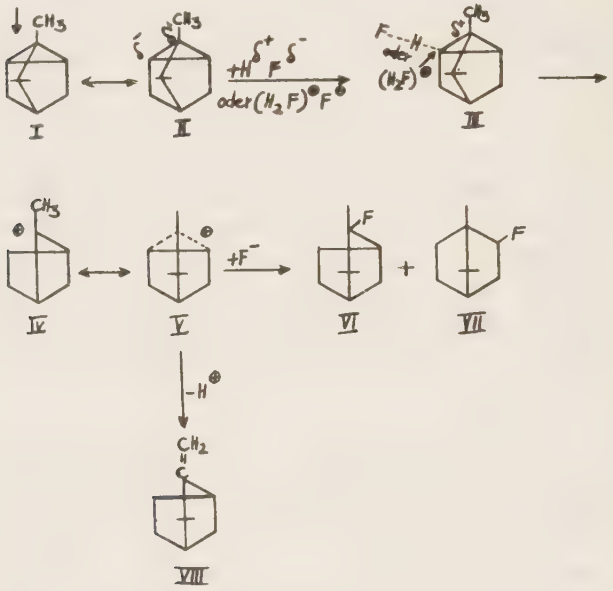
Beim Tricyclen und Isotricyclen kann jedoch der große Unterschied in der Reaktionsfähigkeit gegenüber Fluorwasserstoff nicht allein dem schwachen elektronenspendenden Effekt der Methylgruppe zugeschrieben werden (vgl. auch S.45), da beim Tricyclen durch die primär erfolgende Aufnahme eines Protons ein durch Wechselwirkung stabilisiertes Carbeniumion III entsteht und die entsprechende Wechselwirkungsenergie ebenfalls die Ringöffnung erleichtern wird.

Wie schon erwähnt, entstehen bei der Hydrofluorierung von Camphen und Tricyclen die gleichen Reaktionsprodukte. Das durch Protonenaddition an Camphen oder Tricyclen (I) primär entstehende Carbeniumion muß also identisch sein. Auf Grund zahlreicher Untersuchungen und den Ergebnissen der Hydrofluorierung des Camphens dürfte dieses klassische Ion IV in einer mehr oder weniger "nichtklassischen" Form V vorliegen, welche die Reaktionsprodukte Camphen-

---

54) M. Hanack u. W. Keberle, Chem. Ber. 94,62 (1961).

hydrofluorid VI, Isobornylfluorid VII oder durch Abgabe eines Protons Camphen VIII bilden kann. Durch Fluorwasserstoffabspaltung aus Camphenhydrofluorid kann ebenfalls Camphen entstehen.



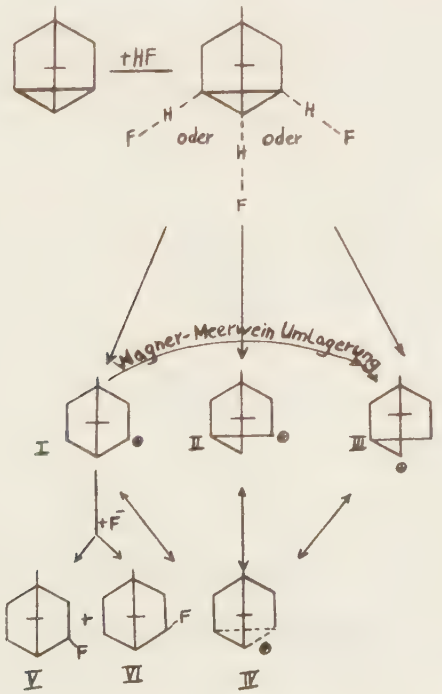
Formelübersicht 1

Durch Verwendung verschiedener Fluorwasserstoffmengen oder von verschiedenen Lösungsmittelgemischen konnte das Verhältnis Camphenhydrofluorid zu Isobornylfluorid verändert werden. Ein Gemisch von Eisessig und Fluorwasserstoff reagierte mit Tricyclen wie eine Bertram-Walbaum-Lösung. Schon bei 0° bildete sich quantitativ Isobornylacetat.

Der einzige Unterschied zwischen der Hydrofluorierung des Camphens und Tricyclens besteht darin, dass sich das Carbeniumion IV vom Tricyclen ausgehend langsammer bildet und somit immer von einem Überschuss an Fluorwasserstoff-

molekülen umgeben ist, welche durch Solvatationseffekte bewirken, dass sich der nichtklassische Übergangszustand V zum Isobornylkation stabilisiert, d.h. bei der Hydrofluorierung des Tricyclens entsteht auch bei tiefer Temperatur und kurzer Reaktionszeit immer mehr Isobornylfluorid als bei der Hydrofluorierung des Camphens.

Beim Isotricyclen (s.Formelübersicht 2) kann sich das Proton mit nahezu gleicher Wahrscheinlichkeit an alle drei C-Atome des Dreiringes addieren, wobei sich die Ionen I, II oder III bilden können. Ihre Bildung und ihre gegenseitige Umlagerung wäre auch über ein nichtklassisches Ion IV (entspricht dem nichtklassischem Nortricyclylkation) denkbar. Die Ionen I und II können auch durch eine Wagner-Meerwein-Umlagerung ineinander übergehen.



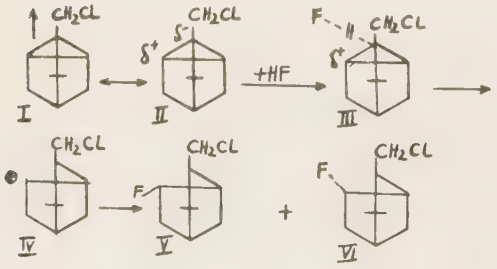
Formelübersicht 2

Erhalten wurden drei Fluoride, von denen zwei als die stereoisomeren Epibornylfluoride V und VI erkannt wurden. (Sie wurden auch bei der Addition von Fluorwasserstoff an Bornylen gewonnen [55]). Bei der Abspaltung von Fluorwasserstoff mit Natriumamylat im Bombenrohr geben sie Isotricyclen zurück.

Das dritte Fluorid (es könnte sich auch um ein Isomerengemisch zweier Fluoride handeln, das bei der gaschromatographischen Analyse nicht getrennt wurde) muss sich durch Stabilisierung der Ionen II oder III durch die Aufnahme eines Fluoranions gebildet haben.

4. Tricyclyl- und Cyclocamphanylchlorid.

Bei 0° setzte sich Tricyclylchlorid I (Formelübersicht 3) nach 6 Stdn. Reaktionszeit mit der doppelten Menge Fluorwasserstoff zu 95 %, mit der molaren Menge Fluorwasserstoff zu 80 % um. In beiden Fällen entstanden zwei chlorhaltige Fluoride (V u. VI) im Mengenverhältnis von etwa 2 : 1. Bei den Fluoriden handelt es sich vermutlich um ein Stereoisomerengemisch, das wie folgt entstanden sein könnte:



Formelübersicht 3.

55) M.Hanack u.R.Hähnle, Chem.Ber. 95, 191 (1961).

Cyclocamphanylchlorid (Stereoisomerengemisch) konnte bei 0^{o} selbst nach 15 Stdn. Reaktionszeit mit der doppelten Menge Fluorwasserstoff nur zu 9o % hydrofluoriert werden. Trotz zahlreicher Variationen der Versuchsbedingungen bestand das fluorhaltige Reaktionsgemisch mindestens aus 7 Reaktionsprodukten, deren Konstitution nicht aufgeklärt wurde.

IV. Primäre Addition von Fluorwasserstoff an den Substituenten.

A. Primäre Alkohole.

1. Cyclopropylcarbinol.

a) Versuchsbedingungen und Reaktionsprodukte.

Trotz zahlreicher Variationen der Versuchsbedingungen (Zusatz von Lewis-Säuren, mehrfacher Fluorwasserstoffüberschuss, Variierung der Reaktionszeiten und der Lösungsmitteln) bestand das Reaktionsprodukt der Umsetzung von Cyclopropylcarbinol mit Fluorwasserstoff stets aus:

10 - 15 % Fluoridgemisch
ca. 30 % Butadien
60 % Gemisch aus drei Äthern.

Das Fluoridgemisch setzte sich stets aus über 95 % Cyclobutylfluorid, 1 - 3 % 4-Fluorbuten-1 und einer Spur eines dritten Fluorids, vermutlich Cyclopropylcarbinylfluorid, zusammen.

Wurde Cyclopropylcarbinol mit einem mehrfachen Fluorwasserstoffüberschuss angesetzt, so gelang noch der Nachweis eines vierten Fluorids, das als Additionsprodukt von Fluorwasserstoff an 4-Fluorbuten-1 erkannt werden konnte.

b) Strukturaufklärung der Reaktionsprodukte.

Cyclobutylfluorid: Durch mehrfache fraktionierte Destillation des Fluoridgemisches konnte gaschromatographisch einheitliches Cyclobutylfluorid vom Sdp.: 33 - 35° in 10 %iger Ausbeute gewonnen werden. Die quantitative Analyse des Fluorids zeigte, dass es sich nur um ein Fluorid mit der Summenformel C_4H_7F handeln konnte. Die für eine Doppelbindung charakteristischen Reaktionen verliefen negativ. Das Infrarotspektrum zeigte weder eine Doppelbindung noch einen Dreiring. Eine Bande bei 908 cm^{-1} deutete

jedoch auf einen Vierring. Eine starke Absorptionsbande bei 1053 cm^{-1} zeigte die C-F-Bindung. Das Infrarotspektrum des Fluorids war weiterhin identisch mit einem Fluorid, das bei der Hydrofluorierung von Cyclobutanol und Cyclobuten als Hauptprodukt entstanden war.

4-Fluorbuten-1: Aus 4-Brombuten-1 konnte durch Austausch von Brom gegen Fluor mit Kaliumfluorid in 30 %iger Ausbeute 4-Fluorbuten-1 vom Sdp.: 29 - 31° erhalten werden. Wie die gaschromatographische Analyse des Rohproduktes zeigte, entstand bei diesem Austausch auch noch Butadien, welches durch Abspaltung eines Protons aus dem intermediär entstehenden Homoallylkation entstanden sein dürfte.

Das 4-Fluorbuten-1 gab die für eine Doppelbindung charakteristischen Reaktionen und zeigte in seinem Infrarotspektrum die für eine monosubstituierte Doppelbindung charakteristischen Banden bei 920, 995, 1415, 1645, 3025 und 3085 cm^{-1}. Das Infrarotspektrum war identisch mit dem Spektrum des zu ca. 1 - 3 % aus Cyclopropylcarbinol und Fluorwasserstoff entstandenen, mit Hilfe der präparativen Gaschromatographie abgetrennten Fluorids.

Das dritte Fluorid, welches im Fluoridgemisch nur als Spur vorhanden ist, kann nur auf Grund seiner Retentionszeit als Cyclopropylcarbinylfluorid angesehen werden. Die Retentionszeiten nehmen bei Verwendung einer nach Siedepunkten trennenden K-Säule in der Reihe Homoallylfluorid (-chlorid oder -bromid), Cyclobutylfluorid (-chlorid oder -bromid) und drittes Fluorid (Cyclopropylcarbinylchlorid oder -bromid) zu. (s.Gaschromatogramm Nr. 14).

Das bei einem mehrfachen Fluorwasserstoffüberschuss entstandene vierte Fluorid war identisch mit dem Additionsprodukt von Fluorwasserstoff an 4-Fluorbuten-1.

Butadien: Zum Butadiennachweis wurde das Reaktionsgemisch unmittelbar nach der Aufarbeitung mit Hilfe einer

lo m K-Säule bei 4o° und o,8 at. analysiert. Als Vergleich diente eine Lösung von Butadien in Tetrachlorkohlenstoff. Weiterhin wurde das Gas aus dem Reaktionsgemisch in eine gekühlte Vorlage von Ligroin und Brom destilliert und als Tetrabromid wie auf Seite 107 beschrieben identifiziert. Wieviel Butadien bei der Reaktion entstanden war, kann nicht genau angegeben werden, da ein Teil während der Reaktion entweichen oder in Gegenwart von Fluorwasserstoff auch polymerisieren kann.

Äther: Die gaschromatographische Analyse des Rohproduktes über eine 4-m K-Säule (loo°, 1,5 at.) zeigte, dass das Reaktionsprodukt noch aus 3 Substanzen bestand, deren Mengenverhältnis sich je nach Reaktionsbedingungen stark änderte. Diese drei Substanzen wurden durch fraktionierte Destillation von den Fluoriden und dem Lösungsmittel abgetrennt (Sdp.: llo -13o°), mit Hilfe der präparativen Gaschromatographie (Bedingungen wie zuvor) getrennt und ihre Infrarotspektren aufgenommen. In allen drei Spektren war die Hydroxylfrequenz (νOH) verschwunden, dafür zeigen sich Absorptionsbanden in den für einen Äther, Dreiring und in zwei Fällen auch für einen Vierring charakteristischen Frequenzbereichen.

Die Vermutung, dass es sich bei den drei Äthern um Cyclopropylcarbinylcyclobutyläther, Dicyclopropylcarbinyläther und Dicyclobutyläther handelt, wurde noch durch die Elementaranalyse des Äthergemisches gestützt (Da alle drei Äther die gleiche Summenformel besitzen, konnte die Analyse auch mit einem Gemisch durchgeführt werden). Ihr Ergebnis stimmt im Rahmen der Fehlergrenzen für einen Stoff mit der entsprechenden Summenformel.

2. Cyclopropylcarbinylmethyläther.

Wurde Cyclopropylcarbinylmethyläther bei 0° mit der doppelten Menge Fluorwasserstoff umgesetzt, so konnte nach 6 Stdn. Reaktionszeit eine Ätherspaltung von etwa 75 %

erreicht werden. Mit Hilfe der präparativen Gaschromatographie wurden die beiden entstandenen Fluoride (1o % des Reaktionsgemisches) getrennt und durch Vergleich ihrer Infrarotspektren mit denen von authentischen Proben als Cyclobutylfluorid (98 % des Fluoridgemisches) und 4-Fluorbuten-1 identifiziert. Eine Änderung der Versuchsbedingungen (dreifacher Fluorwasserstoffüberschuss, 0^{o}, 1o Stdn. Reaktionszeit) ergab eine Ätherspaltung von 85 %, das Mengenverhältnis der beiden Fluoride blieb jedoch praktisch konstant.

Neben anderen nicht identifizierten Produkten konnte nach wasserfreier Aufarbeitung dieses Ansatzes gaschromatographisch noch Methanol nachgewiesen werden. Eine Ätherspaltung trat auch schon bei 48 stündigem Aufbewahren einer Lösung von Cyclopropylcarbinylmethyläther in feuchtem Äther unter Zusatz von wenig Bortrifluorid ein. Bei wasserfreier Aufarbeitung konnte dann ebenfalls Methanol neben einer Reihe von nicht identifizierten Kohlenwasserstoffen nachgewiesen werden.

3. Cyclobutanol und Cyclobuten.

a) Cyclobutanol ergab bei der Umsetzung mit Fluorwasserstoff die gleichen Reaktionsprodukte wie Cyclopropylcarbinol mit Ausnahme von Cyclopropylcarbinylfluorid:

1o - 15 %	Fluoridgemisch (97-99 % Cyclobutylfluorid und 1 - 3 % 4-Fluorbuten-1)
ca. 3o %	Butadien
6o %	Äthergemisch.

Die Strukturaufklärung der einzelnen Verbindungen wurde, wie beim Cyclopropylcarbinol beschrieben, durchgeführt.

b) Die Umsetzung von Cyclobuten bei $-2o^{o}$ mit der doppelten Menge Fluorwasserstoff ergab nach vier Stdn. Reaktionszeit neben unumgesetztem Cyclobuten nur etwas Polymerisat. Bei der Wiederholung des Versuches bei 0^{o}, einem vierfachen Fluorwasserstoffüberschuss und einer

Reaktionszeit von 10 Stdn. gelang es, Spuren von Cyclobutylfluorid und Butadien nachzuweisen (ca. 10 % Umsatz), Das Reaktionsgemisch wurde dann über eine Kolonne destilliert und etwa 1 g des zuerst übergehenden Destillats in einer auf -15^{0} gekühlten Vorlage aufgefangen. Die gaschromatographische Analyse dieser Fraktion ergab nun 99 % Cyclobutylfluorid, 1 % 4-Fluorbuten-1 und etwas Butadien. Das Infrarotspektrum der Fraktion war identisch mit dem von Cyclobutylfluorid.

4. Mechanismus der Hydrofluorierung von Cyclopropylcarbinol, Cyclopropylcarbinylmethyläther, Cyclobutanol und Cyclobuten.

Auf Seite 21 wurde gezeigt, daß sich bei entsprechender Konformation des Cyclopropylcarbinylderivates im Rücken des Substituenten am α C-Atom eine hohe Elektronendichte befindet und den Austritt des Substituenten als Anion erleichtert. Das dabei entstehende Kation ist infolge einer Überlappung seines freien p-orbitals mit einer der C-C-Bindungen des Dreiringes stabilisiert. Diese Faktoren erlauben es, den durch Fluorwasserstoff gebildeten Oxoniumstrukturen der Cyclopropylcarbinole oder Cyclopropylcarbinylmethyläther Wasser bzw. Methanol besonders leicht (bei anderen Alkoholen nur als Nebenreaktion [56]) abzuspalten.

Da Cyclobutanol im Gegensatz zu anderen Alkoholen mit Fluorwasserstoff leicht verestert werden kann, muß das Cyclobutylkation ebenfalls durch Wechselwirkung stabilisiert sein. Die Stabilisierung zeigt sich auch in der im Vergleich zu anderen Cycloalkylderivaten abnorm hohen solvolytischen Reaktionsfähigkeit von Cyclobutylderivaten.

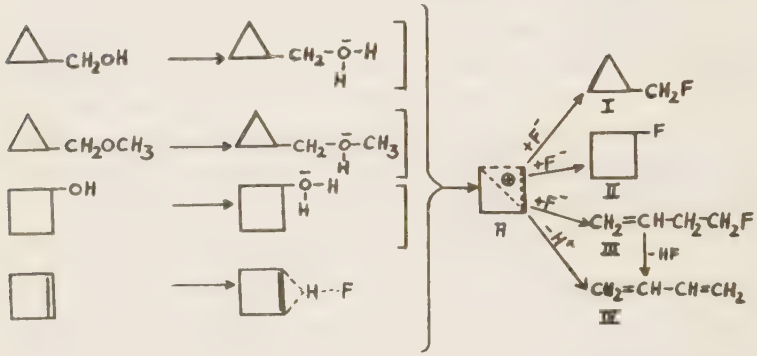
---

56) a) W. Klatt, Z.anorg.Chem. 222, 225 (1935).
b) K. Wiechert u. R. Hoffmeister, J. prakt.Chem. [4] 10, 290 (1960).

Cyclopropylcarbinyl-, Cyclobutyl- und Homoallylkationen vermögen sich, wie erwähnt, über einen nichtklassischen Zwischenzustand a gegenseitig umzulagern. Die entsprechende Energie genügt anscheinend ebenfalls zur Wasserabspaltung aus der Oxoniumform des Cyclobutanols. Das so gebildete Cyclobutylkation wird nicht über das Cyclobuten als Zwischenstufe gebildet, wie die im Vergleich zum Cyclobuten grössere Reaktionsfähigkeit des Cyclobutanols gegenüber Fluorwasserstoff beweist. Die relativ geringe Reaktionsfähigkeit (nur unter forcierten Bedingungen gelang ein geringer Umsatz) der Doppelbindung im Cyclobuten ist jedoch nicht verständlich. Die Bildung von Cyclopropylcarbinyl-, Cyclobutyl- und Homoallylfluoriden bei der Umsetzung von Cyclopropylcarbinolen oder Cyclobutanol mit Fluorwasserstoff kann verschieden gedeutet werden: Aus dem nichtklassischen Ion a bilden sich auch bei der thermodynamisch kontrollierten Reaktion primär zu etwa gleichen Teilen Cyclopropylcarbinyl- und Cyclobutylfluorid. Diese ergeben infolge der verschiedenen thermodynamischen Stabilität der Fluoride (die thermodynamische Stabilität der Fluoride nimmt in der Reihenfolge Cyclopropylcarbinyl- (I), Cyclobutyl- (II) und Homoallylfluorid (III) zu) unter Trennung der C-F-Bindung ein je nach Reaktionsbedingungen verschieden zusammengesetztes Gemisch von Cyclopropylcarbinyl-, Cyclobutylfluorid und 4-Fluorbuten-1. Die Trennung der im Vergleich zu anderen Halogenen relativ festen C-F-Bindung ist bei den Cyclopropylcarbinyl- und Cyclobutylfluoriden infolge der grossen Stabilität der entstehenden Carbeniumionen denkbar, jedoch noch nicht bewiesen.

In der vorliegenden Arbeit wurde deshalb die bei Umsetzungen von Cyclopropylcarbinolen oder Cyclobutanol mit Fluorwasserstoff beobachtete Bildung von Cyclobutylfluorid und Homoallylfluoriden dadurch erklärt, dass die nichtklassischen Zwischenzustände mit Fluoranionen direkt ein Fluoridgemisch ergeben, in dem das thermodynamisch

stabilste Fluorid je nach den Reaktionsbedingungen und dem Energieinhalt der einzelnen Fluoride mehr oder weniger stark überwiegt.



Formelübersicht 4

Auf Grund der in der Reihenfolge I, II, III und IV zunehmenden thermodynamischen Stabilität wurde bei der Umsetzung von Cyclopropylcarbinol und Cyclobutanol mit Fluorwasserstoff besonders bei Zusatz von Lewis-Säuren ein Fluoridgemisch aus wenig Cyclopropylcarbinylfluorid, etwas mehr Cyclobutylfluorid und überwiegend 4-Fluorbuten-1 erwartet. Trotz zahlreicher Variationen der Versuchsbedingungen war das Hauptprodukt jedoch immer Cyclobutylfluorid. Es kann deshalb angenommen werden, dass sich das nichtklassische Ion a auch unter Abgabe eines Protons zu Butadien stabilisieren kann. Letzteres könnte auch teilweise sekundär durch Fluorwasserstoffabspaltung aus 4-Fluorbuten-1 gebildet werden. Butadien konnte zwar qualitativ eindeutig identifiziert werden, einer exakten quantitativen Bestimmung entzog es sich jedoch durch teilweise Polymerisation oder Verflüchtigung bei der Aufarbeitung. Beim Ansatz Nr. 13 (s.Tabelle S. 18o) konnten rund 1o % d.Th. Cyclobutylfluorid und 6o % d.Th. Äther isoliert werden. Damit würden auf Butadien bzw.

4-Fluorbuten-1 rund 3o % fallen, d.h. es entsteht in Wirklichkeit dreimal mehr Butadien bzw. 4-Fluorbuten-1 als Cyclobutylfluorid. Dieses Ergebnis entspricht nun durchaus den Erwartungen. Eine Deutung der Ätherbildung ist ohne ihren eindeutigen Strukturbeweis nicht angebracht.

Wie die Formulierungen und das Ergebniss der Ätherspaltung des Tricyclolmethyläthers mit der molaren Menge Fluorwasserstoff zeigen, werden zur Veresterung bzw. Ätherspaltung mit Fluorwasserstoff pro Mol Alkohol bzw. Äther 2 Mole Fluorwasserstoff benötigt: 1 Mol zur Veresterung oder Ätherspaltung und 1 Mol zur Bindung des entstandenen Wassers oder Alkohols.

5. Tricyclol und Tricyclolmethyläther.

a) Tricyclol setzte sich mit dem doppelten Überschuss an Fluorwasserstoff bereits bei -7o° nach 8 Stdn. Reaktionszeit quantitativ zu einem gaschromatographisch einheitlichen Fluorid um.

Es stellte ein farbloses Öl von süsslichem Geruch dar. Bei Raumtemperatur polymerisierte es innerhalb einiger Stunden. Die Baeyersche Probe war stark positiv.

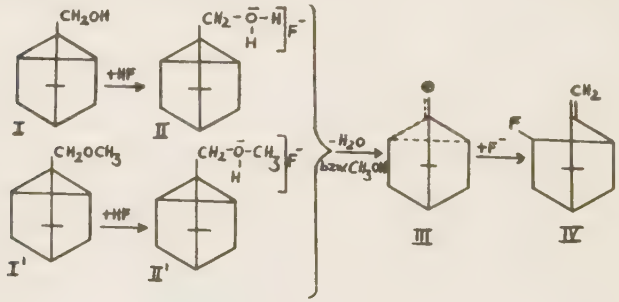
Das Infrarotspektrum zeigte die Frequenzen einer unsymmetrisch, disubstituierten Doppelbindung bei 3o6o, 166o und 189o cm^{-1}, jedoch keine Hydroxylbande mehr. Eine starke Absorption bei 1o48 cm^{-1} zeigte die C-F-Schwingung. Danach musste es sich um 6-Fluorcamphen handeln. Wurde Tricyclol mit dem 4-fachen Überschuss an Fluorwasserstoff zur Reaktion gebracht, so entstand neben 6-Fluorcamphen noch etwa die doppelte Menge eines weiteren Fluorids mit höherer Retentionszeit, wahrscheinlich das Additionsprodukt von Fluorwasserstoff an die Doppelbindung von 6-Fluorcamphen.

b) Tricyclolmethyläther ergab mit dem doppelten Überschuss an Fluorwasserstoff bei -15° und 5 Stdn. Reaktionsdauer ebenfalls zu 31 % 6-Fluorcamphen, 6 % Additionsprodukt von Fluorwasserstoff an 6-Fluorcamphen, 3 weitere nicht identifizierte Produkte neben 42 % nichtumgesetztem Tricyclolmethyläther.

Wurde der Äther jedoch nur mit der molaren Menge an Fluorwasserstoff umgesetzt so konnte bei 0° und 12 Stdn. Reaktionszeit nur zu 5 % eine Ätherspaltung festgestellt werden.

c) Mechanismus.

Tricyclol (I), ein substituiertes Cyclopropylcarbinol, bildet mit Fluorwasserstoff zunächst die Oxoniumstruktur II, welche aus den schon genannten Gründen besonders leicht Wasser abspalten kann. Das entstehende nichtklassische Cyclopropylcarbinylkation III bildet ausschliesslich das thermodynamisch stabilste Fluorid: 6-Fluorcamphen IV.



Formelübersicht 5

Wie die Abwesenheit von Äthern zeigt, ist beim Tricyclol die Bildung eines Ditricyclyläthers wahrscheinlich aus sterischen Gründen nicht möglich.

Eine Spaltung der Ätherbindung bei aromatischen und aliphatischen Äthern durch Fluorwasserstoff konnte selbst nach Erhitzen auf 100° unter Druck nicht erreicht werden. Dagegen kann die Spaltung des Tricyclol- und Cyclopropylcarbinylmethyläthers wiederum mit Hilfe der Energie entstehen

den Cyclopropylmethylkations schon bei 0^{o} erfolgen.

B. Sekundäre Cyclopropylcarbinole.

1. Cyclocamphanol endo.

Analog dem Tricyclol lieferte das endo-Cyclocamphanol schon bei $-7o^{o}$ mit der doppelten Menge Fluorwasserstoff nach 8 Stdn. Reaktionszeit praktisch quantitativ ein einheitliches fluoriertes Produkt, das i.Vak. unzersetzt sublimiert werden konnte. Zur präparativen Darstellung des Fluorids wurde eine Lösung von 15,2 g (o,1 Mol) endo-Cyclocamphanol in 6o ccm Petroläther (Sdp.: 3o - $5o^{o}$) und 2o ccm Methylenchlorid mit 4 g (o,2 Mol) Fluorwasserstoff bei 0^{o} zur Reaktion gebracht. Nach einer Reaktionszeit von 4 Stdn. wurde das gelbliche Rohprodukt i.Vak. sublimiert und mehrmals aus wenig Petroläther (Sdp.: 3o - $5o^{o}$) umkristallisiert. Erhalten wurden 12 g (8o % d.Th.) farbloses, gaschromatographisch reines Fluorid.

Strukturaufklärung:

Die für eine Doppelbindung charakteristischen Reaktionen verliefen negativ: Alkalische Permanganatlösung wurde nicht entfärbt, Brom und Wasserstoff wurden nicht addiert (nach einem Hydrierungsversuch in absol. Alkohol mit Platindioxid als Katalysator wurde unverändertes Ausgangsprodukt zurückgewonnen).

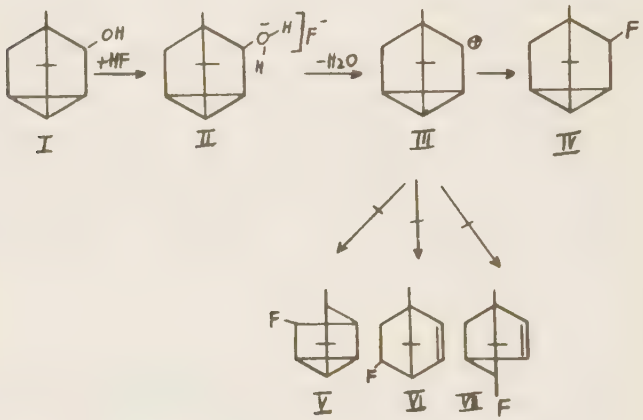
Das Infrarotspektrum zeigte die charakteristischen Frequenzen des Cyclopropanringes im Isotricyclensystem (s.S. 9o), eine Hydroxylgruppe oder eine Doppelbindung war nicht nachzuweisen.

Die durch Halogenwasserstoffabspaltung aus Cyclocamphanylchlorid bzw. -fluorid entstehenden Kohlenwasserstoffe waren identisch.

Damit ist bewiesen, dass es sich bei dem Umsetzungsprodukt von Cyclocamphanol mit Fluorwasserstoff um den seltenen Fall der direkten Veresterung der Hydroxylgruppe ohne

Umlagerung (vgl. auch Cyclobutanol) handelt, wobei das Cyclocamphanylfluorid entstanden ist. Mit einem Überschuss von Fluorwasserstoff wird der Dreiring wieder gespalten, und es entstehen drei weitere Fluoride.

Für die Umsetzung von endo-Cyclocamphanol I mit Fluorwasserstoff kann danach folgender Mechanismus angenommen werden:



Formelübersicht 6

Wie eine Modellbetrachtung des Cyclocamphanylkations zeigt, kann sich das vakante p-orbital des kationischen C-Atoms schwerer als beim Cyclopropylcarbinyl- oder Tricyclylkation mit einer der C-C-Bindungen des Dreiringes überlappen. Die relativ leicht erfolgende Veresterung von Cyclocamphanol I mit Fluorwasserstoff lässt jedoch auf eine zur Wasserabspaltung aus der Oxoniumstruktur II ausreichende Energie (durch Wechselwirkung) des Cyclocamphanylkations schliessen.

Dieses nichtklassische Cyclopropylmethylkation III ergibt mit einem Fluoranion wiederum das thermodynamisch stabilste Fluorid, in diesem speziellen Fall Cyclocam-

hanylfluorid IV. Dass das Cyclopropylcarbinylfluorid IV nter den aus dem nichtklassischen Ion III zugänglichen luoriden (IV, V, VI und VII) die grösste thermodynamische tabilität aufweisen muss, zeigen folgende Überlegungen: ie Bildung des Fluorids V unter quantitativ verlaufender agner-Meerwein-Umlagerung kann nicht erfolgen, da eine mlagerung von Ringsystemen mit geringerer Ringspannung Fünfring im Cyclocamphanol) in solche mit höherer Ring- pannung (Vierring im Fluorid V) bei thermodynamisch kon- rollierten Reaktionen unmöglich ist. Allgemein weichen hemische Umsetzungen, die zu einer Ringverengung führen ollten, diesem Zwang aus und nehmen nicht den erwarteten erlauf.

Aus zahlreichen Untersuchungen an Nortricyclen- und Nor- ornenderivaten, der Bildung von Cyclocamphanylfluorid bzw. ortricyclylfluorid bei der Addition von Fluorwasserstoff n Bornadien bzw. Norbornadien, sowie der Bildung von Iso- ricyclen aus den epi-Bornylhalogeniden bei der Halogen- asserstoffabspaltung mit Natriumamylat im Bombenrohr, kann eschlossen werden, dass die Cyclocamphanylderivate thermo- ynamisch stabiler als die Bornylenderivate sind. Danach ist s verständlich, dass die Fluoride V und VI nicht gebildet erden.

. Methylcyclopropylcarbinol.

Nachdem die Umsetzung von Cyclocamphanol mit Fluorwasser- toff nur ein Reaktionsprodukt, das Cyclocamphanylfluorid, rgeben hatte, lag es nahe auch einfache sekundäre Cyclo- ropylcarbinole mit Fluorwasserstoff umzusetzen.

Methylcyclopropylcarbinol reagierte zwar ebenso wie yclocamphanol schon bei -7o° mit Fluorwasserstoff. Anstatt es erwarteten einheitlichen Fluorids wurde jedoch ein luorhaltiges Gemisch von sieben Substanzen erhalten, deren engenverhältnis, wie weitere Versuche zeigten, je nach eaktionsbedingungen variierten. Eine Verminderung der Zahl er Reaktionsprodukte gelang jedoch nicht. Wie das Auftre-

ten einer Ätherbande im Infrarotspektrum vermuten lässt, wirkte Fluorwasserstoff nicht nur fluorierend, sondern auch dehydratisierend auf Methylcyclopropylcarbinol.

Auf eine Strukturaufklärung der Reaktionsprodukte wurde infolge ihrer schlechten Trennbarkeit verzichtet.

3. Dicyclopropylcarbinol.

Dicyclopropylcarbinol setzte sich schon bei -7o° bei 2 Stdn. Reaktionszeit mit Fluorwasserstoff quantitativ zu einem fluorhaltigem Gemisch von drei Substanzen um. Auf Grund ihrer hohen Siedepunkte konnte die Anwesenheit von 1-Cyclopropyl-4-Fluor-buten-1 ausgeschlossen werden, obwohl das Infrarotspektrum neben einer schwachen Ätherbande die für einen Dreiring charakteristischen Absorptionsbanden zeigte und die für eine Doppelbindung charakteristischen Reaktionen positiv waren.

V. Nicht hydrofluorierbare Cyclopropanverbindungen.

1. Reaktionsbedingungen und Versuchsergebnisse.

Tricyclensäure, Cyclopropancarbonsäure, Tricyclensäuremethylester, Cyclopropandicarbonsäuredimethylester (Isomerengemisch), Tricyclensäurechlorid, Cyclocamphanon, Cyclopropylmethylketon, Dicyclopropylketon und 2-Methyldicyclopropylketon reagierten selbst nach Anwendung drastischer Reaktionsbedingungen (Cyclocamphanon z.B. wurde mit einem zehnfachen Fluorwasserstoffüberschuss 100 Stdn. lang im Autoklaven bei 100° umgesetzt) nicht mit Fluorwasserstoff. Neben fluorfreiem Polymerisat wurde in allen Fällen unverändertes Ausgangsprodukt zurückerhalten. Beim Tricyclensäurechlorid wurde unter Erhaltung des Dreiringes ein Teil des Chlors gegen Fluor ausgetauscht, so dass ein Gemisch aus Säurechlorid und -fluorid entstand.

2. Mechanismus.

Die Versuchsergebnisse der bisher mit Fluorwasserstoff umgesetzten, substituierten Cyclopropansysteme zeigen, dass die Tendenz zur direkten Ringöffnung ungefähr in der Reihenfolge folgender Substituenten abnimmt:

$$CH_3 \gg H > CH_2Cl\ ,\ \underset{R}{CH\text{-}Cl} \ggg C=O,\ COOH,\ COOR,\ COOCl.$$

Danach verläuft die Hydrofluorierung eines Dreiringes um so schwerer, desto elektronenaffiner der Substituent ist. Wie ist dieses Ergebnis zu erklären?

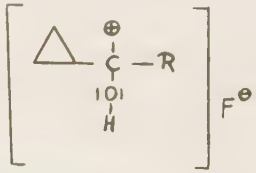
Mit Hilfe des elektronenspendenden Effektes der Methylgruppe kann der methylsubstituierte Cyclopropanring leichter als der unsubstituierte Ring das für die Addition eines Protons nötige Elektronenpaar zur Verfügung stellen.

Ein elektronenziehender Substituent vermag zwar die Elektronenwolke der dem Substituent benachbarten C-C-Bindungen in Richtung des Substituenten zu deformieren, eine

direkte Verarmung des Dreiringes an Elektronen und damit eine Erschwerung der Protonenaddition kann jedoch kaum angenommen werden.

Weiterhin müsste diese Verarmung durch eine Methylgruppe zum Teil wieder ausgeglichen werden, so dass z.B. der methylsubstituierte Dreiring des 2-Methyl-dicyclopropylketons hydrofluoriert werden müsste. Wie das Versuchsergebnis jedoch zeigte, gelang es nicht, 2-Methyldicyclopropylketon mit Fluorwasserstoff umzusetzen. Der negative Einfluss elektronensaugender Substituenten auf die Ringöffnung muss deshalb einen anderen Grund haben:

Der elektronensaugende Substituent polarisiert das Cyclopropansystem in Richtung eines substituierten Cyclopropylmethylkations. Diese Polarisation ist besonders ausgeprägt im Falle carbonylhaltiger Substituenten, bei denen die aufpolarisierte Form der Carbonylgruppe durch Komplexbildung mit Fluorwasserstoff stabilisiert wird. Allgemein begünstigen Protonen eine Aufrichtung der Carbonyldoppelbindung, definierte Komplexe dürften jedoch ausser beim Fluorwasserstoff höchstens noch bei Perchlorsäure auftreten. Es ist deshalb auch nicht erstaunlich, dass Bromwasserstoff den Dreiring der Cyclopropancarbonsäure oder des Cyclocamphanons zu öffnen vermag [52].



Bei diesem Kation würde ebenso wie beim Cyclopropylmethylkation die Zahl der Elektronen gerade ausreichen, um alle bindenden orbitals zu besetzen. Eine Protonenaddition an dieses Kation und damit eine Dreiringöffnung ist erschwert.

VI. Zur Darstellung der Fluormethylcyclopropylketone.

1. Synthesen.

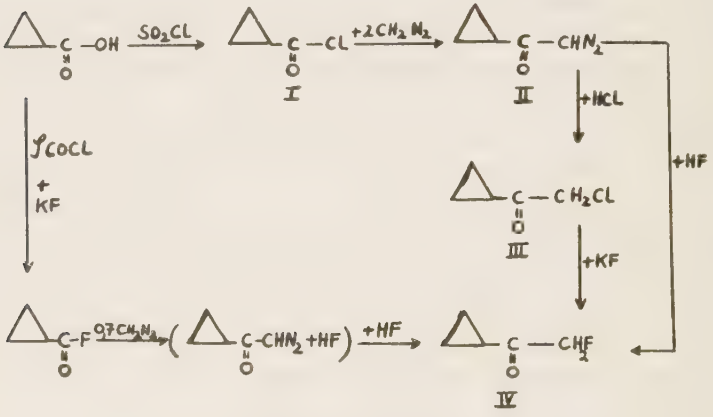
Wie schon auf Seite 17 geschildert wurde, glauben Roberts und Mitarbeiter, daß die Erhaltung des Methylcyclopropylcarbinylsystems bei der Aminverkochung von Methylcyclopropylcarbinylamin mit salpetriger Säure letzten Endes auf dem elektronenspendenden Effekt der Methylgruppe beruht. Es wurde deshalb versucht, die Methylgruppe durch einen elektronensaugenden Substituenten zu ersetzen. Als Substituent wurde die Fluormethylgruppe gewählt, da bei der Synthese des entsprechenden Fluormethylcyclopropylketons keine Schwierigkeiten erwartet wurden (Formelübersicht 7). Aus Cyclopropancarbonsäurechlorid I (aus Cyclopropancarbonsäure und Thionylchlorid [57]) und Diazomethan wurde in sehr guter Ausbeute das entsprechende Diazoketon II dargestellt. Da Fluorwasserstoff den Dreiring von α-Cyclopropylketonen nicht öffnet, wurde bei der Umsetzung des Diazoketons mit Fluorwasserstoff neben wenig Chlormethylcyclopropylketon nur Fluormethylcyclopropylketon IV erhalten. Trotz zahlreicher Variationen der Versuchsbedingungen konnte jedoch nur eine maximale Ausbeute von 26 % d. Th. (bezogen auf Cyclopropancarbonsäurechlorid) erhalten werden. Der größte Teil des Reaktionsproduktes bestand stets aus einem fluorhaltigen Polymerisat. Bei einer anderen Synthese wurde aus Cyclopropancarbonsäure, Benzoylchlorid und Kaliumfluorid zunächst Cyclopropancarbonsäurefluorid I' dargestellt. Das Säurefluorid stellte eine farblose, an der Luft rauchende Flüssigkeit dar, die sich analog dem Tricyclensäurefluorid bei Wasserzugabe fast augenblicklich zur Säure zersetzte. Bei der Umsetzung des Säurefluorids mit einer ätherischen Diazomethanlösung [58] trat zunächst Stickstoffentwicklung

---

57) L.J. Smith u. E.R. Rogier, J.Amer.chem.Soc. 73,4047 (1951).
58) Vgl. G.Oláh u.St.Kuhn, Chem.Ber. 89, 864 (1956).

ein. Nach Zugabe von etwas kondensierten Fluorwasserstoff ergab die Aufarbeitung nach 24 Stdn. nur 8 % Fluormethylcyclopropylketon. Da bei der Umsetzung einer ätherischen Diazoketonlösung mit konz. Salzsäure in guter Ausbeute Chlormethylcyclopropylketon III gewonnen werden konnte wurde versucht, das Chlor mit Hilfe von Kaliumfluorid gegen Fluor auszutauschen.

Schon beim ersten Versuch konnte eine Ausbeute von 21 % erzielt werden, so dass dieser Syntheseweg bei entsprechender Variation der Versuchsbedingungen die besten Ausbeuten an Fluormethylcyclopropylketon lässt.



Formelübersicht 7

Mono-, Di- und Trifluormethylcyclopropylketon könnten weiterhin (analog Methylcyclopropylketon) ausgehend vom entsprechenden α-Fluoracetyl-γ-Butyrolacton dargestellt werden. Wie die Darstellung von Tricyclopropylcarbinol gezeigt hat, ist Cyclopropylmagnesiumbromid fast genauso reaktionsfähig wie die übrigen Alkylmagnesiumbromide, sollte sich also auch mit Trifluoressigsäure zu Triflor-

methylcyclopropylketon umsetzen [59].

Allgemein besitzen die Fluormethylgruppen jedoch gegenüber anderen elektronenanziehenden Substituenten den grossen Vorteil, dass sie bei den meisten, an der benachbarten Carbonylgruppe stattfindenden Reaktionen (Oximierung, Reduktion mit Lithiumaluminiumhydrid oder mit Natrium und Alkohol) unangegriffen bleiben.

2. Fluormethylcyclopropylcarbinol.

Das durch Reduktion von Fluormethylcyclopropylketon mit Lithiumaluminiumhydrid nach alkalischer Aufarbeitung gewonnene Fluormethylcyclopropylcarbinol enthielt noch 5 % eines Nebenproduktes. Da bei der Reduktion von Methylcyclopropylketon mit Lithiumaluminiumhydrid ebenfalls 5 % Pentanol-2 entstehen, könnte es sich dabei um 1-Fluorpentanol-2 handeln.

3. Strukturaufklärung von Chlor-, Fluormethylcyclopropylketon und Fluormethylcyclopropylcarbinol.

Alle drei Verbindungen zeigen weder in ihren chemischen Reaktionen noch in ihren Infrarotspektren eine Doppelbindung, dagegen finden sich stets die für einen Dreiring charakteristischen Absorptionsbanden. Die Elementaranalysen stimmten mit der Summenformel der Verbindungen überein.

4. Umsetzung von Fluormethylcyclopropylcarbinol mit Bromwasserstoffsäure.

Obwohl alle bisher untersuchten Alkylcyclopropylcarbinole mit Bromwasserstoffsäure bereits bei 0° schon nach kurzer Reaktionszeit die entsprechenden Homoallylbromide ergaben, konnte aus Fluormethylcyclopropylcarbinol auch nach Zusatz von Zinkbromid kein Fluorid gewonnen werden. Für eine Aufklärung des Reaktionsablaufes und der Reaktionsprodukte reichte das zur Verfügung stehende Carbinol leider nicht aus.

---

59) Vgl. A. Sykes, J.C. Tatlow u. C.R. Thomas, J. Chem. Soc. (London) 1956, 835.

Dritter Teil

Infrarot- und Kernresonanzspektren

A. Charakteristische Absorptionsbanden in den Infrarot- und Kernresonanzspektren von Verbindungen, die einen oder mehrere Dreiringe enthalten.

Bei Synthesen und Untersuchungen über die Reaktionsfähigkeit von Cyclopropanverbindungen ist Voraussetzung, dass die Gegenwart eines Cyclopropanringes in dem betreffenden Reaktionsprodukt mit Sicherheit nachgewiesen werden kann. Mit chemischen Mitteln gelingt dieser Nachweis nur sehr schwer. Es ist deshalb auch nicht erstaunlich, dass in den letzten Jahren mit Hilfe von physikalischen Methoden bei schon lange bekannten Verbindungen an Stelle eines vermeintlichen Dreiringes oft eine Doppelbindung gefunden wurde und umgekehrt. Der infrarotspektroskopische Nachweis des Cyclopropanringes erlangte dabei zunächst die grösste Bedeutung. Nach neuesten Arbeiten [60] ist der ausschliesslich auf spektroskopischen Methoden (Infrarot- und Massenspektroskopie) beruhende Nachweis jedoch nur mit Hilfe der Kernresonanzspektroskopie möglich.

I. Kernresonanzspektren.

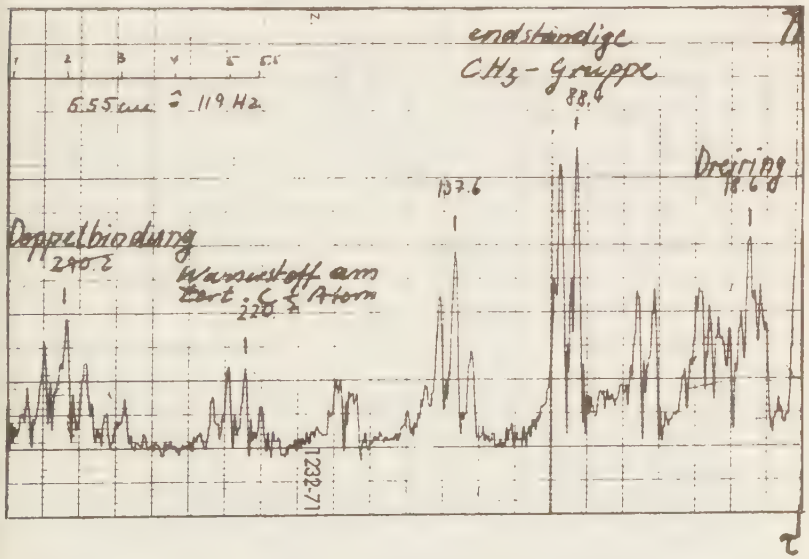
Im Kernresonanzspektrum absorbiert das unsubstituierte Cyclopropan bei $\tau = 9{,}78$ [61], die mehrfach substituierten Dreiringe bei $\tau = 9{,}9$ [61].

Von den wichtigsten, einen Dreiring enthaltenden Reaktionsprodukten der vorliegenden Untersuchungen wurden deshalb neben den Infrarotspektren auch die Kernresonanzspektren aufgenommen.

---

60) H. Weitkamp, U. Hasserodt u. F. Korte, Chem. Ber. 95, 2280 (196
61) K.B. Wiberg u. B.J. Nist, J. Amer. chem. Soc. 83, 1226 (1961).

	Dreiring zeigen Multipletts	Doppelbindung zeigen Multipletts
Cyclopropylchlormethan	bei τ = 9,3	keine Absorption
Dicyclopropylcarbinylmethyläther	= 9,7	keine Absorption
1-Cyclopropyl-4-Chlor-buten-1	= 9,3 -9,7	bei τ = 4,5
1-Cyclopropyl-4-Brom-buten-1	= 9,2 -9,6	= 3,9
1-Cyclopropyl-4-Brom-penten-1	= 9,7	= 5,1
1-Cyclopropylbutadien	= 8,7 -9,6	= 3,1 u.5,15
3-Cyclopropyl-Tetrahydrophthalsäureanhydrid	= 9,4 -9,8	wurde nicht best.



Kernresonanzspektrum von 1-Cyclopropyl-4-Brom-penten-1

Die Aufnahme der Kernresonanzspektren erfolgte mit dem "Varian high resolution spectrometer 56,4 MHz". Als Lösungsmittel diente Tetrachlorkohlenstoff. Für die Aufnahme und Deutung der Spektren habe ich Herrn Dr. Harald Suhr, Chem. Inst. Tübingen herzlich zu danken.

II. Infrarotspektren.

Für den infrarotspektroskopischen Nachweis des Dreiringes werden Banden in drei verschiedenen Spektralbereichen zwischen 800 und 3200 cm^{-1} verwendet:

1. Banden zwischen 1000 und 1030 cm^{-1} [62].
2. Banden um 860 cm^{-1} [63].
3. Banden zwischen 3000 und 3100 cm^{-1} [64].

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden die Infrarotspektren von vierzehn Verbindungen mit Tricyclenstruktur und neunundzwanzig bisher unbekannten monosubstituierten Cyclopropanverbindungen aufgenommen.

Die Aufnahme der Infrarotspektren erfolgte mit dem I.R. Spektrographen I.R. 4 der Firma Beckman . Als Lösungsmittel wurde Schwefelkohlenstoff und Tetrachlorkohlenstoff verwendet. In einigen wenigen Fällen wurden Kaliumbromidpresslinge hergestellt.

---

62) a) I.M.Derfer, E.E.Pickett u.C.F.Roord, J.Amer.chem. Soc. 71, 2482 (1949); b) V.A.Slabey, J.Amer.chem.Soc. 76, 3604 (1954).

63) J.D.Bartleson, R.E.Burk u.H.P.Lankelma, J.Amer.chem.Soc. 68, 2513 (1946).

64) S.E.Wiberley u.S.C.Bunce, Anal. Chem. 24,623 (1952).

1. Verbindungen mit Tricyclenstruktur [7].

Die charakteristischen Banden der Tricyclenderivate liegen zwischen 3076 und 3100 cm^{-1} bzw. 840 und 854 cm^{-1}. In der Isotricyclenreihe treten neben Absorptionen zwischen 3077 und 3086 cm^{-1} stets zwei starke Banden zwischen 827 und 848 bzw. 803 und 814 cm^{-1} auf.

Die als besonders intensiv und charakteristisch geltende Absorption bei 1020 cm^{-1} konnte dagegen weder bei den Tricyclen- noch bei den Isotricyclenverbindungen beobachtet werden.

J. Paasivirta [65] konnte an einer Reihe von Verbindungen, die das Nortricyclengerüst enthalten ebenfalls zeigen, dass die bei 1020 cm^{-1} liegende Bande nur mit geringer Intensität auftritt während starke Absorptionen bei 850 und 3085 cm^{-1} beobachtet werden.

Die charakteristischen Banden der Tricyclenreihe:

Tricyclen	R =	CH_3	3076	854 cm^{-1}
Tricyclensäure		CO_2H	3077	847
Tricyclensäuremethylester		CO_2CH_3	3086	844
Tricyclensäurechlorid		COCl	3100	845
Tricyclensäurefluorid		COF	3100	845
Tricyclol		CH_2OH	3077	853
Tricyclylmethyläther		CH_2OCH_3	3077	853
Tricyclylchlorid		CH_2Cl	3086	840

---

65) J. Paasivirta, Suomen Kemistilehti B 31, 115 (1958) (C.A. 52, 14329 (1958)).

Isotricyclenreihe:

Isotricyclen	R = H	3o77	827	8o5 cm^{-1}
Cyclocamphanon	O	3o77	827	8o3 cm^{-1}
Cyclocamphanol (exo)	OH	3o77	848	8o9 cm^{-1}
Cyclocamphanol (endo)	OH	3o77	823	8o6 cm^{-1}
Cyclocamphanylmethyl-äther (endo)	OCH_3	3o86	832	814 cm^{-1}
Cyclocamphanylchlorid I	Cl	3o77	838	812 cm^{-1}
Cyclocamphanylchlorid II	Cl	3o86	836	812 cm^{-1}
Cyclocamphanylfluorid	F	3o8o	83o	812 cm^{-1}

2. Monosubstituierte Cyclopropanverbindungen.

Alle neunundzwanig untersuchten monosubstituierte Cyclopropanverbindungen zeigen in ihrem Spektrum eine starke Absorption zwischen lolo und lo3o cm^{-1}.

In Übereinstimmung mit V.A. Slabey [6ob] und J.M. Derfer [6o] wurde festgestellt, dass Banden um 86o cm^{-1} weniger charakteristisch für einen Dreiring sind: Zehn der neunundzwanzig untersuchten Verbindungen zeigen in diesem Gebiet überhaupt keine Absorption. Bei den übrigen Verbindungen konnte eine meistens sehr schwache Bande zwischen 85o und 87o cm^{-1} beobachtet werden, ihr Maximum war jedoch infolge der grossen Bandenbreite nicht genau bestimmbar.

Im Bereich zwischen 3ooo und 3loo cm^{-1} zeigten alle neunundzwanzig Verbindungen scharfe Absorptionsbanden. Die Maxima wurden jedoch nicht bestimmt, da besonders bei gleichzeitiger Anwesenheit einer Doppelbindung eine exakte Bestimmung ohne Verwendung eines Calcium- oder noch besser Lithiumfluoridprismas nicht möglich gewesen wäre.

Charakteristische Absorptionsbanden in den Infrarotspektren von neuen Cyclopropanverbindungen.

Verbindung	Dargestellt aus	Dreiringabsorptionsbanden um 820	um 860	um 1020	Doppelbindungsbanden	sonstige Charakt. Banden
Cyclopropylcarbinylmethyläther	Cyclopropylcarbinol u. Diazomethan	808,830	-	1021	-	1115
Methylcyclopropylchlormethan	Methylcyclopropylcarbinol u. PCl_5	822	-	1019	-	C-Cl 760(?)
3-Cyclopropyl-Δ^4-Tetrahydrophthalsäureanhydrid	Cyclopropylbutadien u. Maleinsäureanhydrid	822	865	1020	685	1185 1800 1860
5-Cyclopropyl-Δ^6-Oktalindion-1,4	Cyclopropylbutadien u. p-Benzochinon u.Hydr.	813,823	865	1020	688	ν(C=O)1735
Cyclopropancarbonsäurefluorid	Cyclopropancarbonsäure u.Benzoylchlorid u.KF	818	-	1030	-	1840
Fluormethylcyclopropylketon	Cyclopropancarbonsäurechlorid, Diazomethan u. Fluorwasserstoff	812	850	1012	-	ν(C=O)1740
Chlormethylcyclopropylketon	Cyclopropancarbonsäurechlorid, Diazomethan u. konz.Salzsäure	815	-	1025	-	ν(C=O)1720
Fluormethylcyclopropylcarbinol	Fluormethylcyclopropylketon u.Lithiumaluminiumhydrid	820	858	1020	-	

Charakteristische Absorptionsbanden in den Infrarotspektren von neuen Cyclopropanverbindungen.

Verbindung	Dargestellt aus	Dreiringabsorptionsbanden um 820	um 860	um 1020	Doppelbindungsbanden	sonstige Charakt. Banden
1-Cyclopropylbutadien-1,3	1-Cyclopropyl-4-Brombuten-1 u. Alkoholat	807	860	1018	1602, 1650, 1795	-
1-Cyclopropyl-4-Chlor-buten-1	Dicyclopropylcarbinol u. PCl_5	810	855	1020	961, 1300, 1645	-
1-Cyclopropyl-4-Brom-buten-1	Dicyclopropylcarbinol u. 60 %ige HBr	810	860	1020	961, 1305, 1670	-
1-Cyclopropyl-buten-1-yl-4-Acetat	1-Cyclopropyl-4-Brombuten-1 u. KAc	810	860	1020	960	1760
1-Cyclopropylbuten-1-ol-4	entspr. Acetat verseift	810	855	1019	963	1050
1-Cyclopropylbuten-1-yl-4-p-Toluolsulfonat	1-Cyclopropylbuten-1-ol-4 u. p-Toluolsulfochlorid	810	862	1020	965	1775
1-Cyclopropylbuten-1-yl-4- -Naphthylsulfonat	1-Cyclopropylbuten-1-ol-4 u. -Naphthylsulfochlorid	811	862	1018	960	1775
1-Cyclopropyl-1-Methyl-4-Chlorbuten-1	Methyldicyclopropylcarbinol u. PCl_5	820(?)	-	1018	820(?) 1645	C-Cl 742

Charakteristische Absorptionsbanden in den Infrarotspektren von neuen Cyclopropanverbindungen.

Verbindung	Dargestellt aus	Dreiringabsorptionsbanden um 820	um 860	um 1020	Doppelbindungsbanden	sonstige Charakt. Banden
1-Cyclopropyl-1-Methyl-4-Brom-buten-1	Methyldicyclopropylcarbinol u. HBr	816(?)	-	1015	816 (?) 1645	-
1-Cyclopropyl-4-Brom-penten-1	2-Methyldicyclopropylcarbinol u. HBr	810	847	1020	960	-
1,1-Dicyclopropyl-4-Chlor-buten-1	Tricyclopropylcarbinol u. PCl_5	815 (?) 830 (?)	858	1018	1649	C-Cl 730
1,1-Dicyclopropyl-4-Brom-buten-1	Tricyclopropylcarbinol u. HBr	815 (?) 830 (?)	867	1020	1649	-
6,6-Dicyclopropyl-fulven	Dicyclopropylketon u. Cyclopentadien	809 825	-	1025	1610	-
Dicyclopropylfulven-Maleinsäureaddukt		820	858	1010 1020	690	1780

Verbindung	Dargestellt aus	Dreiringabsorptionsbanden um 820	um 860	um 1020	sonstige Charakt. Banden
Dicyclopropylcarbinylmethyläther	Dicyclopropylcarbinol u. Diazomethan	812, 828	855	1018	1085
Dicyclopropylcarbinylacetat	Dicyclopropylcarbinol u. Acetanhydrid	825	-	1030 (?)	1255
Dicyclopropylcarbinylaminbenzoat	Dicyclopropylketoxim m. Natrium u. Alkohol reduziert	807, 830	-	1025	710, 1300, 1550
Methyldicyclopropylcarbinol	Dicyclopropylketon u. CH_3MgBr	810, 821	-	1018	-
2-Methyldicyclopropylketon	-Butyrolacton u. -Valerolacton	808, 813, 830	858	1011, 1021	1688
2-Methyldicyclopropylcarbinol	2-Methyldicyclopropylketon u. $LiAlH_4$	825	-	1011 1020	3500
2-Methyldicyclopropylmethan	2-Methyldicyclopropylketon nach Huang-Minlon reduziert	810, 821, 828	857	1005, 1017	γCH_2 752

. Zusammenfassung.

a) Die Gegenwart eines Dreiringes kann infrarotspektroskopisch am besten durch eine Absorptionsbande zwischen 1000 und 1030 cm^{-1} nachgewiesen werden. Dieser Nachweis ist unsicher bzw. unmöglich, wenn die untersuchte Verbindung eine Hydroxylgruppe enthält (eine Hydroxylgruppe erlaubt wegen der γ(COH) Schwingung um 1050 cm^{-1} keine sichere Zuordnung) bzw. Tricyclen-, Isotricyclen- und auch Nortricyclenstruktur besitzt.

In Verbindungen mit Tricyclen- und Nortricyclenstruktur ist eine unsymmetrische Deformationschwingungen des Dreiringes sehr schwierig (jedes C-Atom des Dreiringes gehört einem 5-Ring an). Ist die Absorption um 1020 cm^{-1} nun eine Folge irgend einer unsymmetrischen Deformationschwingung des Dreiringes (nach M.Derfer ergibt eine nahezu symmetrische Deformation des Dreiringes wahrscheinlich eine Absorptionsbande von nur geringer Intensität), so ist ihre geringe Intensität oder ihr Fehlen bei Verbindungen mit Tricyclen- oder Nortricyclenstruktur verständlich.

b) Banden um 860 cm^{-1} eignen sich i.allg. für den Dreiringnachweis nicht, meistens sind sie von geringer Intensität, oft fehlen sie überhaupt. Für Tricyclenderivate dürften die zwischen 840 und 855 cm^{-1} liegende Bande jedoch charakteristisch für den Dreiring sein. Da in den Infrarotspektren von neun Verbindungen der Isotricyclenreihe neunundzwanzig bisher unbekannten Cyclopropanverbindungen und über zwanzig bekannten Dreiringverbindungen Banden um 810 oder 820 cm^{-1} beobachtet wurden, können diese Banden bei Abwesenheit einer unsymmetrisch trisubstituierten Doppelbindung (Gerüstschwingungen um 820) zum Infrarotspektroskopischen Nachweis des Cyclopropanringes mit herangezogen werden. Um zu zeigen, dass Banden um 1020 und 810 cm^{-1} tatsächlich charakteristische Dreiringsbanden darstellen, wurden die Spektren von Dicyclopropylcarbinylverbindungen mit denen von 2-Methyldicyclopropylcarbinylverbindungen verglichen.

Die Schwingungen des methylsubstituierten Dreiringes unterscheiden sich sicher etwas von denen des unsubstituierten Ringes. Bei gleichzeitigem Vorhandensein eines methylsubstituierten und eines unsubstituierten Cyclopropanringes in einer Verbindung sollten deshalb in den für den Dreiring charakteristischen Absorptionsgebieten jeweils mehrere Banden auftreten. Diese Vermutung konnte bestätigt werden:

Dicyclopropylketon	816	1015 cm^{-1}
2-Methyldicyclopropylketon	808,813,830	1011,1020 cm^{-1}
Dicyclopropylmethan	814,830	1012 cm^{-1}
2-Methyldicyclopropylmethan	798,810,821, 828	1005,1017 cm^{-1}

c) Bei Anwesenheit einer Doppelbindung (ν(CH) 3025 bzw. 3085 bei einer unsymmetrischen mono- oder disubstituierten Doppelbindung) kann ein Dreiring mit Hilfe der Absorptionsbanden zwischen 3000 und 3100 cm^{-1} ohne Verwendung eines Lithiumfluoridprismas nicht sicher nachgewiesen werden. Fehlt die Doppelbindung, so ist eine Absorptionsbande zwischen 3000 und 3100 cm^{-1} für den Dreiring charakteristisch.

B. Einfluss des Dreiringes und elektronegativer Substituenten auf die Lage der Carbonylbande im Infrarotspektrum.

1. Die Beobachtung, dass die I.R.Carbonylfrequenz durch einen benachbarten Dreiring herabgesetzt wird[66] konnte bestätigt werden:

Diisopropylketon	(νCO)	1722 cm^{-1}
Isopropylcyclopropylketon		1702
Dicyclopropylketon		1694
2-Methyldicyclopropylketon		1688

66) L.J.Bellamy, Ultrarotspektrum u.chemische Konstitution Verlag von Dr.D.Steinkopf, Darmstadt 1955, S.123.

Daraus folgt, dass sich die aufpolarisierte Form der Carbonylgruppe von α-Cyclopropylketonen stärker an der Mesomerie der Carbonylgruppe beteiligt, wodurch die C-C-Bindungsordnung und parallel dazu die Kraftkonstante der CO-Valenzschwingung erniedrigt wird.

Cyclocamphanon dagegen zeigt eine höhere Carbonylfrequenz (ν CO 1775 cm^{-1}) als Campher (ν CO 1758 cm^{-1}). Einer Herabsetzung der Carbonylfrequenz durch den Dreiring wirkt hier offenbar die durch den Dreiring hervorgerufene Verringerung des C-C-C-Winkels entgegen (beim Campher gehört die Carbonylgruppe einem Sechsring, beim Cyclocamphanon dagegen einem Fünfring an), welche wie schon bekannt eine Verschiebung der Carbonylbande nach kürzeren Wellenlängen hervorruft.

2. Befinden sich in Nachbarstellung Substituenten die Elektronen vom Carbonyl C-Atom wegziehen, so wird die Beteiligung der aufpolarisierten Carbonylstruktur an der Mesomerie der Carbonylgruppe zurückgedrängt, wodurch sich aus den schon genannten Gründen die Carbonylfrequenz erhöhen muss.

Methylcyclopropylketon	$\nu_{C=O}$: 1715 cm^{-1}
Chlormethylcyclopropylketon	1720
Fluormethylcyclopropylketon	1740
Cyclopropancarbonsäurechlorid	1785
Cyclopropancarbonsäurefluorid	1840
Tricyclensäurechlorid	1792
Tricyclensäurefluorid	1832

3. Zusammenfassung.

Die Verschiebung der Carbonylfrequenz nach längeren Wellen durch eine benachbarte Cyclopropylgruppe beruht nicht auf einem induktiven (elektronenziehenden- oder spendenden) Effekt, sondern schon auf der erwähnten Konjugation zwischen den relativ schwach gebundenen Valenzelektronen des Dreiringes und den Elektronen der Carbonylgruppe, wodurch die Beteiligung der "aufgerichteten" Carbonylstruktur an der Mesomerie der Carbonylgruppe erhöht wird. Ein Vergleich der Absorptionsmaxima der Carbonylbanden von Dicyclo- und 2-Methyldicyclopropylketon zeigt, dass der Dreiring den Effekt der Methylgruppe auf die Carbonylgruppe weiterleiten kann.

C. Die Frequenz der C-F-Bindung.

Nach der Literatur [67] liegen die Frequenzen der C-F-Bindung bei 1048 cm^{-1}. Alle in dieser Arbeit untersuchten, bisher unbekannten Fluorverbindungen zeigten in ihren Infrarotspektren starke Absorptionsbanden zwischen 1045 und 1053 cm^{-1}.

4-Fluorbuten-1	1053 cm^{-1}
Cyclobutylfluorid	1053
Fluormethylcyclopropylketon	1045
Fluormethylcyclopropylcarbinol	1045 (?)
Cyclocamphanylfluorid	1047
5-Fluorcamphen	1048
Tricyclensäurefluorid	1050
Cyclopropancarbonsäurefluorid	1045

67) L.J.Bellamy, Ultrarotspektrum u.chemische Konstitution Verlag von Dr.D.Steinkopf,Darmstadt 1955, S. 249.

Zusammenfassung

Die Ergebnisse der Untersuchungen zur 1,3-Wechselwirkung offenkettiger Homoallylderivate lassen sich folgendermassen zusammenfassen:

1. Di- oder Tricyclopropylcarbinole (Ib - Ie) ergeben bei Umsetzungen mit Phosphorhalogeniden im Gegensatz zu Monocyclopropylcarbinolen (Io oder Ia) auch bei tiefen Temperaturen unter Homoallylumlagerung ausschliesslich die entsprechenden Homoallylhalogenide (IIIb - IIIe).

2. Die Unbeständigkeit der Bindung zwischen dem Carbinyl-C-Atom und dem Substituenten (Halogen- oder Estergruppe) ist um so grösser, je mehr Cyclopropylgruppen sich am Carbinyl-C-Atom befinden. Die Ursache dafür ist die entsprechend zunehmende Stabilität der betreffenden Cyclopropylcarbinylkationen. Kinetisch kontrollierte S_N1-Reaktionen an Di- oder Tricyclopropylcarbinylsystemen ergeben daher keine Umlagerung.

3. Für eine zum Dreiring führende 1,3-Wechselwirkung sind bei offenkettigen Homoallylderivaten folgende Faktoren von Bedeutung:

a) Die Umsetzungen müssen den Charakter einer S_N1-Reaktion besitzen (Reaktionen nach einem S_N2-Mechanismus verlaufen unter Erhaltung der Homoallylstruktur).

b) Das Molekül des Homoallylderivates muss möglichst ohne sterische Behinderung aus der gestreckten, thermodynamisch stabileren Konstellation in die für eine Überlappung der p-orbitale am C-Atom-4 und -2 günstige Konstellation übergehen können.

c) Je grösser der elektronenspendende Effekt des Substituenten am C-Atom-1 ist, desto leichter erfolgt die Dreiringbildung.

d) Die Stabilisierung des entstehenden Cyclopropylcarbinylkations durch Wechselwirkung mit den Dreiringbindungen begünstigt ebenfalls die Dreiringbildung.

4. Aus dem Triphenylphosphoniumsalz des 1,3-Dibrompropans und Benzaldehyd konnte mit Hilfe der Wittig-Reaktion ein Homoallylderivat, das 1-Phenyl-4-Brom-buten-1 dargestellt werden, welches mit feuchtem Silberoxid ebenfalls unter 1,3-Wechselwirkung zum Phenylcyclopropylcarbinol reagierte. Versuche, das genannte Phosphoniumsalz bzw. das intermediär daraus gebildete Ylen mit aliphatischen Ketonen umzusetzen, führten jedoch nicht zum Ziel.

5) Cyclopropylbromid reagierte infolge der "inneren Spannung" des Dreiringes unter Bedingungen, die für andere sekundäre Bromide zur Reaktion ausreichen, nicht mit Triphenylphosphin. Aus den gleichen Gründen konnte Dicyclopropylcarbinylacetat erst bei Temperaturen von 550° nahezu quantitativ pyrolysiert werden.

6) Zur Einführung des Dreiringes in andere Verbindungen eignen sich besonders Grignardreaktionen mit dem relativ reaktionsfähigen Cyclopropylmagnesiumbromid und Diensynthesen mit 6,6-Dicyclopropylfulven oder 1-Cyclopropylbutadien-1,3.

Die "Umsetzungen kleiner Ringverbindungen mit Fluorwasserstoff" brachten folgende Ergebnisse:

1. Die Ringöffnung des in das Camphangerüst eingebauten Dreiringes durch Hydrofluorierung bereitet keine Schwierigkeit, sie führt zu fluorierten bicyclischen Verbindungen.

2. Die Reaktionsfähigkeit des Dreiringes wird durch Substituenten beeinflusst: Elektronenspendende Gruppen erleichtern die Öffnung, eine in α-Stellung zum Dreiring befindliche Ketogruppe (-C=O, -COOH, -COOR, -COCl) verhindert sie.

3. Eine in α -Stellung zum Dreiring befindliche Hydroxyl- oder Methoxylgruppe kann mit Fluorwasserstoff durch Fluor substituiert werden. Dabei können je nach der thermodynamischen Stabilität des Reaktionsproduktes Umlagerungen eintreten.

4. Cyclopropylcarbinylmethyläther erleiden schon bei Anwesenheit schwacher Säuren Ätherspaltung, wobei Methanol gebildet wird.

5. Die Hydroxylgruppe von Cyclobutanol kann ebenfalls mit Fluorwasserstoff leicht verestert werden.

6. Die Beständigkeit der α -Cyclopropylketone gegenüber Fluorwasserstoff ermöglicht es, aus Cyclopropyl-Diazoketonen und Fluorwasserstoff die entsprechenden Fluormethylcyclopropylketone zu synthetysieren.

7. Die in der Literatur beschriebenen Darstellungsverfahren der Tricyclen- und Isotricyclen-Derivate ergaben in manchen Fällen nur geringe Ausbeuten. Die Verfahren konnten jetzt so verbessert werden, dass alle angeführten Verbindungen gut zugänglich sind.

Die wichtigsten spektroskopischen Eigenschaften des Dreiringes sind:

1. Die Cyclopropylgruppe vermag das Konjugationssystem von konjugierten Doppelbindungen zu erweitern bzw. mit einer Carbonylgruppe in Konjugation zu treten, wodurch die Absorptionsmaxima des konjugierten Systemes im Ultraviolett- bzw. die Frequenz der Carbonylbande im Infrarotspektrum nach längeren Wellenlängen verschoben wird. Dabei wird allerdings die Grösse der Bandenverschiebung durch eine echte Doppelbindung nicht ganz erreicht. Die Tendenz der Cyclopropylcarbinylderivate zur Ausbildung ihrer stabilisierten Carbeniumionen bzw. entsprechender polarer Strukturen kann ebenfalls zu der beobachteten Verschiebung der Absorptionsbanden beitragen.

2. Das Vorliegen eines Cyclopropanringes in einer Verbindung unbekannter Struktur kann sicher durch eine Absorption zwischen τ = 8 und 9,8 im Kernresonanzspektrum nachgewiesen werden. Das Fehlen der charakteristischen Dreiringabsorptionen zwischen 1ooo und 1o2o bzw. 8oo und 82o cm^{-1} schliesst dagegen die Existenz einer Cyclopropanstruktur nicht aus.

Experimenteller Teil

Erster Teil

1,3-Wechselwirkung

I. Das Allylcarbinylsystem.

1. 4-Brombuten-1.

a) Vinylessigsäure [68].

Zu 67 g (1 Mol) Allylcyanid wurden bei 80° unter Rühren 125 ccm (≙ 1 Mol) konz. Salzsäure innerhalb von 0,5 Stdn. zugetropft und noch 1 Stde. unter Rückfluss erhitzt. Die organische Schicht wurde abgetrennt und die wässrige Phase zweimal mit je 100 ccm Äther extrahiert. Die abgetrennte Säure wurde zusammen mit den Ätherauszügen über Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Äthers bei Normaldruck über eine Kolonne wurde der Rückstand fraktioniert destilliert. $Sdp._{11}$: 69 - 70°.
Ausbeute: 63 g (73 % d.Th.) Lit.:[68] 62 % d.Th.

b) Buten-1-ol-4.

43 g (0,5 Mol) Vinylessigsäure wurden in 50 ccm absol. Äther gelöst und zu einer Suspension von 19 g (0,5 Mol) Lithiumaluminiumhydrid in 300 ccm absol. Äther bei 0° unter Rühren innerhalb von 1 Stde. zugetropft. Nachdem noch 8 Std. unter Rückfluss erhitzt worden war, wurde die Komplexverbindung mit 2 n Schwefelsäure gelöst und die ätherische Schicht abgetrennt. Die wässrige Schicht wurde nach dem Sättigen mit Natriumchlorid noch zweimal mit je 100 ccm Äther extrahiert. Der Äther wurde nach dem Trocknen über Natriumsulfat über eine Kolonne abdestilliert. Der Rückstand wurde dann bei Normaldruck über eine kurze Kolonne destilliert.
$Sdp._{760}$: 111 - 113°
Ausbeute: 31 g (86 % d.Th.).

---

68) Vgl. E.Rietz, Org.Synth.Coll.Vol. III S. 851.

Eine weitere Darstellung des Homoallylalkohols erfolgte durch Umsetzung von Allylmagnesiumbromid mit Formaldehyd in Äther [69]. Um eine gute Ausbeute zu erzielen, muss die ätherische Lösung des Allylbromids sehr langsam unter intensivem Rühren zu der Mischung von Magnesium und Formaldehyd zugetropft werden.
Sdp.$_{760}$: 111 - 113°.
Durchschnittliche Ausbeute 5o % d.Th.

c) 4-Brombuten-1 aus Buten-1-ol-4 mit Phosphortribromid in Gegenwart von Pyridin [69].

Das Bromid wurde bei dem in der Literatur angegebenen Verfahren direkt aus dem Reaktionsgemisch herausdestilliert. Dabei können besonders gegen Ende der Destillation leicht entflammbare Phosphorverbindungen entstehen. Die Destillationsapparatur darf deshalb erst nach dem Abkühlen zerlegt werden und muss sofort gereinigt werden.

Um die eventuell auftretende Phosphinbildung zu vermeiden wurde wie folgt aufgearbeitet:

Zum Reaktionsgemisch wurde Eiswasser gegeben und zweimal mit Äther extrahiert. Die ätherische Phase wurde dann zur Entfernung des Pyridins zweimal mit verdünnter Schwefelsäure und mit Natriumbicarbonatlösung gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Der Äther wurde bei Normaldruck abdestilliert. Durchschnittliche Ausbeute an Rohprodukt 75 % d.Th.

Nach zweimaliger fraktionierter Destillation über eine Kolonne war das Bromid gaschromatographisch einheitlich.
Sdp.$_{760}$: 1oo - 1o2°. Lit. [69] Sdp.$_{760}$: 97 - 1o2°.
Ausbeute: 5o % d.Th.

---

69) R.P. Linstead u. H.N. Rydon, J.Chem.Soc. (London) 1934, 1955.

2. Umsetzungen von 4-Brom-buten-1.

a) mit 1o %iger Kaliumcarbonatlösung.

6,75 g (o,o5 Mol) Bromid wurden mit 14o ccm 1o %iger Kaliumcarbonatlösung 3 Stdn. auf 11o° erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde mit Kochsalz gesättigt und zweimal mit je 1oo ccm Äther extrahiert. Nach Verdampfen des Äthers wurde der Rückstand gaschromatographisch analysiert (4 m K-Säule, 13o°, 2o psi.).

Es wurden 2 % Buten-1-ol-4 neben 98 % nichtumgesetztem Bromid gefunden.

Eine Wiederholung des Versuchs mit 18 Stdn. Reaktionszeit und 2o %iger Kaliumcarbonatlösung ergab 9o % Buten-1-ol-4 neben 1o % nichtumgesetztem Bromid.

Das Infrarotspektrum des durch fraktionierte Destillation gereinigten Buten-1-ol-4 war identisch mit dem nach 1b dargestellten Alkohol.

Das bei der Reaktion entstehende Gas wurde in gekühlten Tetrachlorkohlenstoff eingeleitet. Die gaschromatographische Analyse (1o m K-Säule, 4o°, o,8 at.) ergab nur Butadien, welches noch als Tetrabromid identifiziert wurde.

Dazu wurde der bei der Reaktion entstehende Kohlenwasserstoff in eine Lösung von Brom in Ligroin eingeleitet. Das hochschmelzende Tetrabromid fiel aus, während das niedrigschmelzende in Lösung blieb. Nach zweimaligem Umkristallisieren des hochschmelzenden Bromids aus Ligroin besass es einen Schmp. von 117 - 118°. Lit.: 117°, 118°, 118-119°7o).

b) mit Silberoxid.

Zu einer Suspension von 13,5 g (o,1 Mol) Bromid in 1oo ccm Wasser wurde das aus 34 g (o,2 Mol) Silbernitrat

---

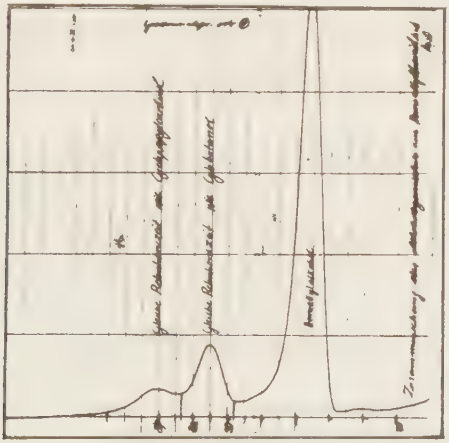
7o) Vgl. Beilstein Hl. S. 122.

dargestellte Silberoxid gegeben und die Mischung 36 Stdn. bei Raumtemperatur gerührt. Nach dem Sättigen mit Kochsalz wurde mehrmals mit Äther extrahiert. Der Äther wurde über Natriumsulfat getrocknet und bei Normaldruck über eine Kolonne abdestilliert.

Die gaschromatographische Analyse des Rückstandes (8g) (4 m K-Säule, 13o°, 2o psi.) ergab:

5o % nichtumgesetztes Bromid,
35 % Buten-1-ol-4,
2 % einer Verbindung, die die gleiche Retentionszeit wie Cyclopropylcarbinol zeigte und 3 % einer Verbindung, die die gleiche Retentionszeit wie Cyclobutanol besass (s.Gaschromatogramm Nr.1).

Das entstehende Gas (ca. 1o %) wurde wie zuvor als Butadien identifiziert.



Gaschromatogramm Nr. 1

II. Das Methylcyclopropylcarbinylsystem.

1. Methylcyclopropylcarbinol [9].

84 g (1 Mol) Methylcyclopropylketon wurden bei Zimmertemperatur innerhalb von 2 Stdn. zu einer Suspension von 15 g (o,4 Mol) Lithiumaluminiumhydrid unter Rühren zugetropft. Anschliessend wurde noch zwei Stdn. unter Rückfluss erhitzt. Nach dem Erkalten wurde die Komplexverbindung mit 6 n Natronlauge [+] gelöst. Dabei wurde so lange Lauge zugetropft, bis sich der Aluminiumhydroxidniederschlag körnig abschied. Nach dem Trocknen der ätherischen Phase über Natriumsulfat wurde der Äther bei Normaldruck über eine Kolonne abdestilliert. Der Rückstand (73 g = 84 % d.Th.) bestand wie die gaschromatographische Analyse zeigte neben 93 % Methylcyclopropylcarbinol noch zu 7 % aus Pentanol-2. Durch mehrmalige Destillation über eine Kolonne konnte praktisch reines Methylcyclopropylcarbinol erhalten werden.
Sdp.: 121 - 122°.
Ausbeute: 5o g (58 % d.Th.).

2. Umsetzung mit Phosphorpentachlorid.

8,6 g (o,1 Mol) Methylcyclopropylcarbinol wurden bei 0° innerhalb von 3o Minuten zu 27,5 g (o,1 Mol) Phosphorpentachlorid in 1oo ccm absol. Petroläther (Sdp.: 3o-5o°) unter Rühren zugetropft. Nachdem noch 2 Stdn. bei 0° gerührt worden war, wurde das Reaktionsprodukt auf 2oo g gemahlenes Eis gegeben und die petrolätherische Schicht mit eiskalter Natriumhydrogencarbonatlösung und Eiswasser gewaschen. Die petrolätherische Lösung wurde über Natrium-

---

[+] Anmerkung:
Da die untersuchten Cyclopropylcarbinole alle sehr empfindlich gegenüber Säuren waren, wurde bei ihrer Darstellung aus den Ketonen durch Reduktion mit Lithiumaluminiumhydrid auch im folgendem stets alkalisch aufgearbeitet.

sulfat getrocknet und der Petroläther bei Normaldruck über eine Kolonne abdestilliert. Das Gaschromatogramm des nicht-destillierten Reaktionsproduktes zeigte 88 % Methylcyclopropylchlormethan und 12 % 1-Methyl-4-Chlorbuten-1.

Eine Wiederholung des Versuches bei -15° und 1 Stde. Reaktionsdauer ergab 8,4 g (87 % d.Th.) vom Sdp.: $1oo-1o2^{\circ}$. Das Gaschromatogramm (2 m K-Säule, $7o^{\circ}$, 2o psi.) zeigte vor und nach der Destillation praktisch reines Methylcyclopropylchlormethan.

3. Eigenschaften und Strukturaufklärung von Methylcyclopropylchlormethan:

a) Analyse:

4,1o2 mg Substanz		8,63o mg CO_2	3,2o8 mg H_2O
C_5H_9Cl (1o4,58)	ber:	57,42 % C	8,68 % H
	gef:	57,4o % C	8,75 % H

11,53 mg Substanz 15,711 mg AgCl

ber: 33,9o % C gef: 33,66 % Cl

b) Bereits bei längerem Stehenlassen im Eisschrank isomerisierte sich eine ätherische Lösung des Chlorids teilweise zur 1-Methyl-4-Chlorbuten-1 und Kohlenwasserstoff (vermutlich 1-Methylbutadien).

c) Das frisch dargestellte Chlorid war gegen Bromwasser beständig, die Baeyersche Probe verlief negativ. Mit Tetranitromethan trat keine Gelbfärbung ein.

d) 5,2 g (o,o5 Mol) Cyclopropylmethylchlormethan wurden mit 14o ccm 1o %iger Kaliumcarbonatlösung 1/2 Stde. unter Rückfluss erhitzt. Die Aufarbeitung erfolgte wie bei Versuch II, 2. Wie das Gaschromatogramm und das Infrarotspektrum zeigte, wurde quantitativ Methylcyclopropylcarbinol gebildet.

e) Das Infrarotspektrum zeigte die für den Dreiring charakteristischen Banden bei 822 und 1o2o cm^{-1}, jedoch keine Doppelbindungsbanden.

f) Das Kernresonanzspektrum zeigte die für einen Dreiring charakteristische Multipletts bei τ = 9,3, eine Doppelbindung war jedoch nicht nachzuweisen.

4. Umsetzung mit Lucas-Reagenz.

a) Lucas-Reagenz [1o].

Zu 68 g (o,5 Mol) Zinkchlorid wurden unter Eiskühlung und Rühren langsam 52,5 g (o,5 Mol) konz. Salzsäure hinzugegeben.

b) Umsetzung.

Zu 1oo g Lucas-Reagenz wurden unter Eiskühlung 12 g (o,14 Mol) Methylcyclopropylcarbinol zugetropft und 1 Stde. bei Raumtemperatur gerührt. Unter Rühren wurden 1oo ccm Äther und 5oo ccm Eiswasser zugegeben. Die ätherische Phase wurde abgetrennt und nach dem Waschen mit Natriumbicarbonatlösung über Natriumsulfat getrocknet. Der Äther wurde über eine Kolonne bei Normaldruck abdestilliert. Der Rückstand wurde über eine kurze Kolonne abdestilliert.
Sdp.: 1o6 - 1o7°.
Ausbeute: 8 g (55 % d.Th.)

Das Chlorid war gaschromatographisch einheitlich (2 m K-Säule, 7o°, 2o psi.).

Das Chlorid entfärbte augenblicklich Bromwasser und alkalische Kaliumpermanganatlösung. Mit Tetranitromethan wurde eine intensive Gelbfärbung erhalten.

Das Infrarotspektrum zeigte keine auf einen Dreiring deutenden Banden, dagegen die für die trans-substituierte-Doppelbindung charakteristische Bande bei 965 cm^{-1}.

Es handelt sich also um 1-Methyl-4-Chlor-buten-1.

. Umsetzung von 1-Methyl-4-Chlor-buten-1 mit 1o %iger Kaliumcarbonatlösung.

5,2 g (o,o5 Mol) reines 1-Methyl-4-Chlor-buten-1 wur-
den mit 14o ccm 1o %iger Kaliumcarbonatlösung (o,1 Mol)
Stdn. unter Rückfluss gekocht. Es wurde wie bei Versuch
, 2a aufgearbeitet. Die Gaschromatographie ergab 1o %
Methylc clopropylcarbinol und 9o % nichtumgesetztes Chlo-
id (2 m K-Säule, 7o°, 2o psi.).

Das Chlorid wurde über eine kurze Kolonne bis auf ca.
,5 g abdestilliert. Von diesem Rückstand wurde ein Infra-
otspektrum aufgenommen. Das Spektrum zeigte alle für das
Methylcyclopropylcarbinol charakteristischen Banden.

III. Das Dicyclopropylcarbinylsystem.

1. Dicyclopropylketon [11].

In einem 3 l Dreihalskolben wurde aus 5o g Natrium und 6oo ccm absol. Methanol eine Natriummethylatlösung bereitet. Unter Rühren wurden 344 g (4 Mol) γ-Butyrolacton zugegeben. Aus dem Reaktionsgemisch wurden unter Rühren ca. 5oo ccm Methanol bei Normaldruck abdestilliert. Anschliessend wurde noch einige Zeit Methanol i.Vak. abgezogen. Zum Rückstand wurden unter Rühren langsam 8oo ccm konz. Salzsäure zugegeben. Nachdem noch 2o Minuten unter Rückfluss erhitzt worden war, wurde auf -1o° gekühlt und unter Rühren eine auf -1o° gekühlte Lösung von 48o g Natriumhydroxid in 6oo ccm Wasser so rasch als möglich hinzugegeben, eine Reaktionstemperatur von + 5o° darf jedoch nicht überschritten werden. Anschliessend wurde noch 3o Minuten unter Rückfluss erhitzt und danach 7oo ccm eines Keton-Wassergemisches aus dem Reaktionsgemisch abdestilliert. Das Gemisch wurde mit Kaliumcarbonat gesättigt, das sich abscheidende Keton abgetrennt und die wässrige Phase mehrmals mit 2oo ccm Äther extrahiert. Das Keton wurde dann zusammen mit den Ätherauszügen über frisch geglühtes Natriumsulfat gut getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Äthers wurde das Keton bei Normaldruck über eine kurze Kolonne destilliert. Das Destillat über 162° war gaschromatographisch einheitlich.
Sdp.: 162 - 165°. Lit.: [11] $Sdp._{2o}$: 69°.
Durchschnittliche Ausbeute 5o % d.Th.

2. Dicyclopropylcarbinol [11].

88g (o,8 Mol) Dicyclopropylcarbinol wurden innerhalb 1 Stde. zu einer Suspension von 12 g (o,31 Mol) Lithiumaluminiumhydrid in 5oo ccm Äther bei Zimmertemperatur unter Rühren zugetropft. Anschliessend wurde noch 2 Stdn.

unter Rückfluss erhitzt. Die Aufarbeitung erfolgte wie bei Versuch II, 1.
Sdp.$_{12}$: 66 - 68°. Lit.:[11] Sdp.$_{3}$: 48°.
Ausbeute: 81 g (9o % d.Th.).

3. Umsetzungen von Dicyclopropylcarbinol.

a) mit Phosphorpentachlorid.

27,5 g (o,1 Mol) Phosphorpentachlorid wurden mit 1oo ccm absol. Petroläther (Sdp.: 3o - 5o°) übergossen. Bei -15° wurden 11,2 g (o,1 Mol) Dicyclopropylcarbinol langsam zugetropft und noch 1 Stde. gerührt. Aufgearbeitet wurde wie bei Versuch II, 2. Gewonnen wurden 1o,7 g (82 % d.Th.) 1-Cyclopropyl-4-Chlor-buten-1 vom Sdp.$_{12}$: 6o - 62°. Das Gaschromatogramm (2 m K-Säule, 13o°, 3o psi.) zeigte nur eine Bande.

b) mit Phosphortrichlorid.

11,2 g (o,1 Mol) Dicyclopropylcarbinol wurden in 1oo ccm absol. Äther gelöst und bei -7o° 5,1 g (o,o37 Mol) Phosphortrichlorid zugetropft. Nach 14 Stdn. war die Temperatur auf -2o° gestiegen und es wurde wie bei 3a beschrieben aufgearbeitet. Gewonnen wurden 1o,9 g (84 % d.Th.) 1-Cyclopropyl-4-Chlor-buten-1. Das Gaschromatogramm (Bedingungen wie bei 3a) zeigte vor und nach der Destillation nur eine Bande.

Bei einem weiteren Ansatz wurden 85 g (o,8 Mol) Dicyclopropylcarbinol in 5oo ccm Äther bei 0° 6 Stdn. mit 4o,8 g (o,11 Mol) Phosphortrichlorid umgesetzt. Das Gaschromatogramm zeigte neben Cyclopropyl-4-Chlor-buten-1 noch etwa 1o % nichtumgesetztes Dicyclopropylcarbinol.

c) mit verdünnter Salzsäure.

47 g (o,42 Mol) Dicyclopropylcarbinol wurden mit 28o ccm Wasser und 25 ccm (o,25 Mol) konz. Salzsäure unter Rühren 1 1/2 Stdn. auf 8o° erhitzt. Mit 2 n Natronlauge wurde bei

0° neutralisiert und mit Äther extrahiert. Nach Verdampfen des Äthers wurde der Rückstand (39 g) gaschromatographisch analysiert (Bedingungen wie bei 3a). Entstanden waren:

11 % Cyclopropylbutadien (vgl. S.)
59 % 1-Cyclopropyl-4-Chlor-buten-1, neben
3o % nichtumgesetztem Dicyclopropylcarbinol.

Für die Darstellung des Chlorids eignen sich am besten die Bedingungen von 3a.

d) Strukturaufklärung des Chlorids.
Analyse:

3,922 mg Substanz		9,211 mg CO_2	2,99o mg H_2O
$C_7H_{11}Cl$ (13o,61)	ber:	64,36 % C	8,49 % H
	gef:	64,1o % C	8,53 % H

8,793 mg Substanz 9,628 mg AgCl
ber: 27,15 % Cl gef: 27,o7 % Cl

Es zeigt die für eine Doppelbindung charakteristischen Reaktionen (Baeyersche Probe, Entfärbung von Bromwasser, intensive Gelbfärbung mit Tetranitromethan).

Das Infrarotspektrum zeigte neben den auf einen Dreiring deutenden Banden bei 81o und 1o2o cm^{-1} die für eine trans-substituierte Doppelbindung charakteristischen Banden bei 961, 13oo und 1645 cm^{-1}.

Das Kernresonanzspektrum stand mit der angegebenen Konstitution im Einklang. Ein Multiplett bei τ = 9,3 - 9,7 zeigte einen Dreiring. Ein Multiplett bei τ = 4,5 mit der Intensität 2 zeigte die Doppelbindung, ein weiteres Triplett bei τ = 6,35 zeigte die entständige, ein Multiplett bei τ = 7,43 die zweite CH_2-Gruppe.

Oxidation mit Kaliumpermanganat.

26 g (o,2 Mol) Chlorid wurden in loo ccm Aceton gelöst und dazu eine Mischung von 1ëo g (1 Mol) Kaliumpermanganat, ƒo g Soda und 1 l Wasser gegeben. Nachdem 3 Stdn. auf dem Wasserbad erwarmt worden war, wurde vom Braunstein abgesaugt und das Filtrat mit 3oo ccm Äther extrahiert. Die wässrige Phase wurde auf 0° gekühlt, mit 2 n Salzsäure angesäuert und zweimal mit 3oo ccm Äther extrahiert. Nach Verdampfen des Äthers wurde i.Vak. destilliert. Gewonnen wurden 3,5 g (21 % d.Th.) Cyclopropancarbonsäure. Das Infrarotspektrum war identisch mit dem einer authentischen Probe.

f) mit Phosphortribromid.

22,4 g (o,2 Mol) Dicyclopropylcarbinol in loo ccm absol. Äther wurden bei -7o° mit 19 g (o,o7 Mol) Phosphortribromid unter Rühren versetzt und über Nacht die Temperatur auf 0° gesteigert. Es wurden lo ccm Eiswasser zugegeben, die ätherische Schicht abgetrennt, mit eiskalter Natriumbicarbonatlösung gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Äthers wurden 17,8 g (85 % d.Th.) 1-Cyclopropyl-4-Brom-buten-1 vom $Sdp._{16}$: 66 - 68° gewonnen. Das Bromid war gaschromatographisch einheitlich (Bedingungen wie bei 3a).

g) mit Bromwasserstoffsäure.

Zu 11,2g (o,1 Mol) Dicyclopropylcarbinol wurden bei 0° unter Rühren 35 g (o,25 Mol) 6o %ige Bromwasserstoffsäure zugetropft. Nach 3o Minuten wurde zweimal mit je loo ccm Methylenchlorid extrahiert und wie bei 3a aufgearbeitet. Gewonnen wurden 15,7 g (75 % d.Th.) gaschromatographisch einheitliches 1-Cyclopropyl-4-Brom-buten-1.
$Sdp._{16}$: 66 - 68°.
Für die Darstellung des Bromids eignen sich am besten die soeben angegebenen Bedingungen.

h) Strukturaufklärung des Bromids.

Analyse:

4,219 mg Substanz		7,43 mg CO_2	2,44o mg H_2O
$C_7H_{11}Br$ (175,o7)	ber:	48,o2 % C	6,34 % H
	gef:	48,22 % C	6,47 % H

12,859 mg Substanz 13,754 mg AgBr

ber: 45,64 % Br gef: 45,5o % Br

Das Bromid zeigte wie bei 3e die für eine Doppelbindung charakteristischen Reaktionen.

Das Infrarotspektrum zeigte die Banden einer trans-substituierten-Doppelbindung bei 961, 13o5 und 167o cm^{-1} sowie den Dreiring bei 81o und 1o2o cm^{-1}.

Infrarotspektrum von 1-Cyclopropyl-4-Brom-buten-1

Das Kernresonanzspektrum stand mit der angegebenen Konstitution in Einklang. Ein Multiplett bei τ = 9,2 - 9,6 zeigte einen Dreiring, ein Multiplett bei τ = 3,9o zeigte die Doppelbindung, ein Triplett bei τ = 6,16 zeigte die endständige, ein Multiplett bei τ = 6,72 die zweite CH_2-Gruppe

Die Oxidation des Bromids mit Kaliumpermanganat wie bei 3e ergab ebenfalls Cyclopropancarbonsäure.

4. Umsetzungen von 1-Cyclopropyl-4-Chlor und -4-Brom-buten-1.

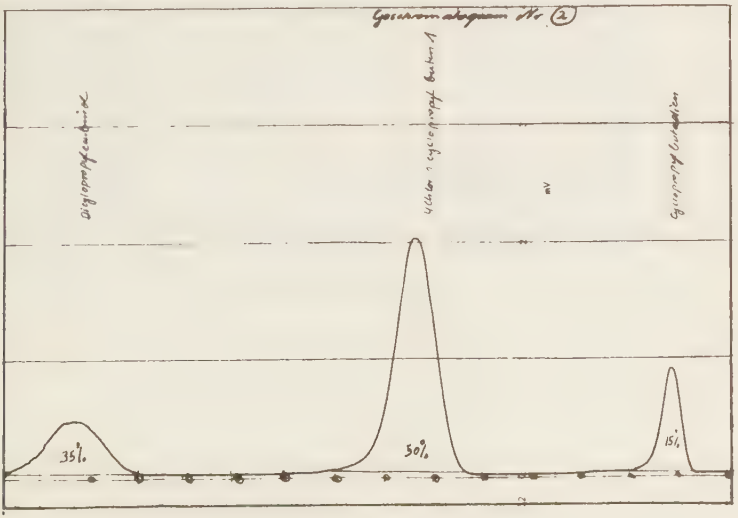
a) mit 1o %iger Kaliumcarbonatlösung.

6,5 g (o,o5 Mol) reines 1-Cyclopropyl-4-Chlor-buten-1 wurden mit 14o ccm 1o %iger Kaliumcarbonatlösung (o,1 Mol) Kaliumcarbonat 3 Stdn. unter Rückfluss erhitzt. Aufgearbeitet wurde wie bei Versuch I, 2a. Nach Verdampfen des Äthers wurde der Rückstand (5 g) gaschromatographisch analysiert. (2 m K-Säule, 13o°, 3o psi.). S. Gaschromatogramm Nr. 2.

Gefunden wurden:

35 % Dicyclopropylcarbinol,
15 % 1-Cyclopropylbutadien neben
5o % nichtumgesetem 1-Cyclopropyl-4-Chlor-buten-1.

Zur weiteren Identifizierung wurden die drei Reaktionsprodukte mit Hilfe der präparativen Gaschromatographie getrennt und die Infrarotspektren aufgenommen. Diese waren mit denen der authentischen Probe identisch (Cyclopropylbutadien s.S.113).



Gaschromatogramm Nr. 2

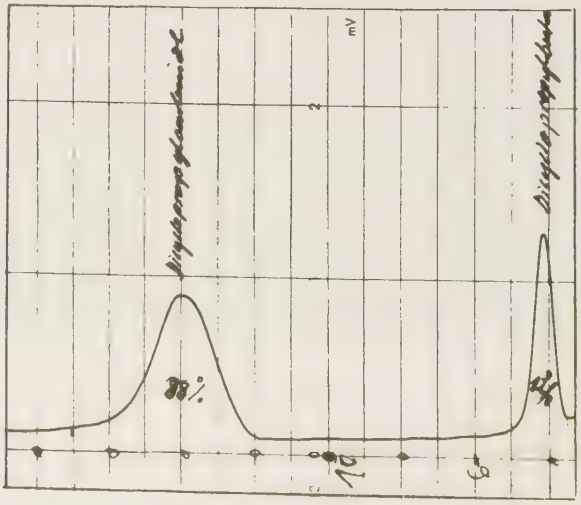
b) mit Silberoxid.

Zu einer Suspension von 8,7 g (o,o5 Mol) 1-Cyclopropyl-4-Brombuten-1 in loo ccm Wasser wurde das aus 17 g (o,1 Mol Silbernitrat dargestellte Silberoxid gegeben und die Mischung 36 Stdn. bei Raumtemperatur gerührt. Aufgearbeitet wurde wie bei Versuch I, 2b. Der Rückstand wurde gaschromatographisch analysiert. (2 m k-Säule, 13o°, 3o psi.) s.Gaschromatogramm Nr. 3.

Gefunden wurden:

88 % Dicyclopropylcarbinol,
12 % 1-Cyclopropylbutadien.

Das Reaktionsprodukt (ca. 5g) wurde dann destilliert und von der höher siedenden Fraktion (Sdp.$_{12}$: 66 - 68°) das Infrarotspektrum aufgenommen. Es war identisch mit dem vom Dicyclopropylcarbinol.



Gaschromatogramm Nr. 3

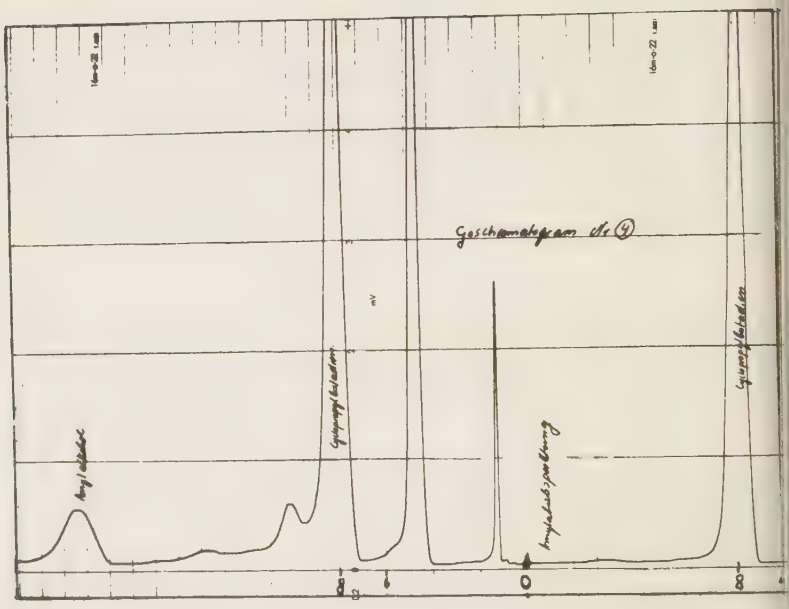
. Darstellung von 1-Cyclopropylbutadien.

a) In einem 25o ccm Dreihalskolben wurden aus loo ccm mylalkohol und 4,6 g (o,2 Mol) Natrium eine Amylatlö- ung bereitet. Bei einer Ölbadtemperatur von 15o° wurden nter Rühren 13 g (o,1 Mol) 1-Cyclopropyl-4-Chlor-buten-1 ugetropft und der entstehende Kohlenwasserstoff über eine urze Kolonne aus dem Reaktionsgefass laufend abdestilliert. rhalten wurden 6,5 g (65 % d.th.) Kohlenwasserstoff. dp.: lo8 - 11o°.

Die gaschromatographische Analyse (2 m K-Säule, loo°, o psi.) ergab als Hauptprodukt Cyclopropylbutadien neben weiteren nichtidentifizierten Kohlenwasserstoffen. Siehe aschromatogramm Nr. 4

b) In 2oo g 2-Butylcyclohexanol [33] wurden 7,7 g (o,33 ol) Natrium gelöst. In das auf 15o° erhitzte Alkoholat urden innerhalb 1/2 Stde. 43,8 g (o,25 Mol) 1-Cyclopro- yl-4-Brom-buten-1 zugetropft und das entstehende 1-Cyclo- ropylbutadien-1,3 laufend über eine kurze Kolonne abdestil- iert. Nachdem alles Bromid zugetropft worden war, wurde ie Ölbadtemperatur langsam auf 2oo° gebracht. Der erhalte- e Kohlenwasserstoff war gaschromatographisch rein. (2 m -Säule, loo°, 3o psi.). S. Gaschromatogramm Nr. 4. dp.: 111 - 113°. usbeute: 12 g (51 % d.Th.).

Bei längerem Stehenlassen bei Raumtemperatur trat Di- erisation ein. Durch erneute Destillation über eine 5o ccm ange Vigreuxkolonne wurde wieder monomeres 1-Cyclopropyl- utadien gewonnen.



Gaschromatogramm Nr. 4

c) Bei drei weiteren Versuchen Cyclopropylbutadien direkt aus Dicyclopropylcarbinol durch Dehydratisierung darzustellen, konnte in keinem Fall Cyclopropylbutadien gaschromatographisch nachgewiesen werden. Es entstand stets ein Gemenge von mehreren nicht identifizierten Kohlenwasserstoffen. Zur Dehydratisierung wurden verwendet:

1. konz. Schwefelsäure,
2. ein Gemisch aus konz. Schwefelsäure und Kaliumhydrogensulfat,
3. Kaliumhydrogensulfat.

d) Strukturaufklärung:

Analyse:

4,274 mg Substanz		13,966 mg CO_2	4,o3o mg H_2O
C_7H_{1o} (94,15)	ber:	89,29 % C	1o,71 % H
	gef:	89,17 % C	1o,56 % H

Das Kernresonanzspektrum zeigte Multipletts mit zahlreichen Banden bei τ = 3,1o und 5,15. Ein weiteres Multiplett bei τ = 8,7 - 9,6 lag in dem für Dreiringe charakteristischen Absorptionsgebiet.

Das Infrarotspektrum zeigte die auf einen Dreiring deutenden Banden bei 8o7 und 1o18 cm^{-1}, sowie die für ein konjugiertes System charakteristischen Banden bei 16o2, 165o und 1735 cm^{-1}.

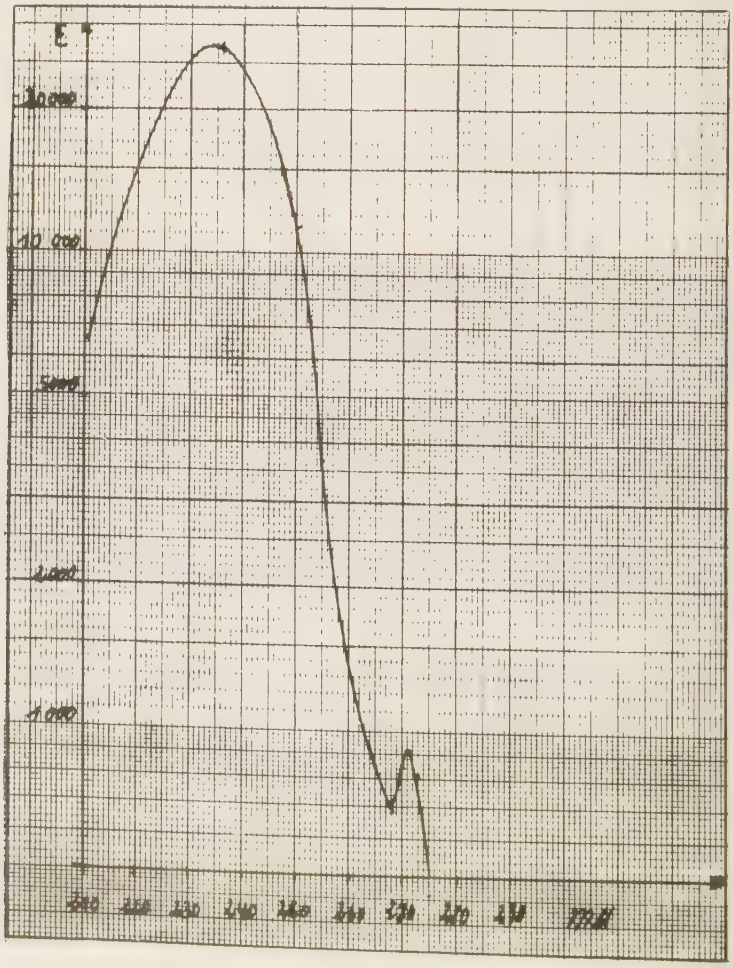
Infrarotspektrum von 1-Cyclopropylbutadien-1,3

UV-Spektrum:

Die Aufnahme des Spektrums erfolgte mit dem Spektralphotometer PMQ II der Firma Carl Zeiss in Oberkochen. Als Lösungsmittel diente n-Hexan "zur U.V.-Spektroskopie; (Merck).

Konzentration: o,oo44 g/l Schichtdicke o,5 cm.

λ_{max} / 236m, $\log\varepsilon = 4{,}44$.



U.V.-Spektrum von 1-Cyclopropylbutadien-1,3

5. Diels-Alder-Synthesen mit 1-Cyclopropylbutadien.

a) mit Maleinsäureanhydrid.

Zu 1,88 g (o,o2 Mol) 1-Cyclopropylbutadien wurden bei Zimmertemperatur 2,o5 g (o,o21 Mol) frisch destilliertes Maleinsäureanhydrid gegeben, das sich unter intensiver Gelbfärbung löste. Es trat Erwärmung ein und die gelbe Farbe hellte sich langsam auf. Beim Stehenlassen über Nacht erstarrte das Gemisch zu einem Kristallbrei, der mehrmals mit Wasser gewaschen wurde. Aus Benzol/Petroläther (Sdp.: 5o - 7o°) wurde umkristallisiert. Schmp.: 84 - 85°. Ausbeute: 3,5 g (91 % d.Th.).

In 3o ccm absol. Benzol wurden 2,o5 g (o,o21 Mol) frisch destilliertes Maleinsäureanhydrid gelöst und 1,88 g (o,o2 Mol) Cyclopropylbutadien hinzugegeben. Nachdem das Reaktionsgemisch 3 Tage bei Raumtemperatur aufbewahrt worden war, wurde das Benzol i.V. abdestilliert und der Rückstand wie zuvor aufgearbeitet. Ausbeute: 3,3 g (86 % d.Th.).

Strukturaufklärung:

Analyse:

4,76 mg Substanz		11,95o mg CO_2	2,69o mg H_2O
$C_{11}H_{12}O_3$ (192,2o)	ber:	68,74 % C	6,29 % H
	gef:	68,49 % C	6,32 % H

Das Infrarotspektrum zeigte die auf einen Dreiring deutenden Absorptionen bei 823 und 1o2o cm^{-1}.

Das Kernresonanzspektrum zeigte in dem für Dreiringe charakteristischen Absorptionsgebiet bei τ = 9,4 - 9,8 ein Multiplett.

b) mit p-Benzochinon.

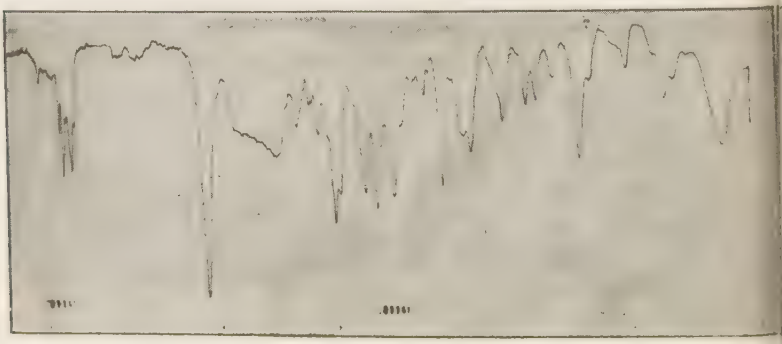
1,88 g (o,o2 Mol) 1-Cyclopropylbutadien wurden zu einer Suspension von 2,3 g (o,o21 Mol) p-Benzochinon in 3o ccm absol. Benzol gegeben und einige Minuten unter Umschütteln auf 8o° erhitzt.

Nach 24 Stdn. wurde das Benzol aus der jetzt grünen Lösung i.Vak. bei einer Wasserbadtemperatur von maximal 30° abgedampft, der grüngelbe Rückstand in Petroläther (Sdp.: 30 - 50°) aufgenommen und die unlöslichen Bestandteile abfiltriert. Nach Verdampfen des Petroläthers wurden 3,9 g (95 % d.Th.) des Benzochinonadditionsproduktes in Form gelbgrüner Prismen erhalten. Schmp.: 84 - 88°. Beim Stehenlassen an der Luft färbten sie sich tiefgrün.

2,02 g (0,01 Mol) des Adduktes wurden in 20 ccm Eisessig gelöst und unter Umschütteln in kleinen Anteilen 1,3 g (0,02 Mol) Zinkstaub dazugegeben, wobei Erwärmung eintrat. Nach 12 Stdn. wurde abgesaugt, der Rückstand noch zweimal mit ca. 5 ccm Eisessig gewaschen, das Filtrat in 200 ccm Wasser gegeben und mit Äther extrahiert. Die ätherische Schicht wurde mehrmals mit Wasser und Natriumbicarbonatlösung gewaschen und dann über Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Verdampfen des Äthers i.Vak. wurde der Rückstand aus einem Petroläther/Benzolgemisch und dann aus wenig Äthanol umkristallisiert. Feine Nadeln vom Schmp.: 100 - 101°. Ausbeute: 1,4 g (68 % d.Th.).

Das Addukt zeigt noch die für eine Doppelbindung charakteristischen Reaktionen.

Das Infrarotspektrum zeigte die auf einen Dreiring deutenden Banden bei 815, 825 und 1020 cm^{-1}.



Infrarotspektrum von 5-Cyclopropyl- Δ^{6}-Oktalindion-

Analyse:

5,088 mg Substanz		14,246 mg CO_2	3,590 mg H_2O
$C_{13}H_{12}O_2$ (204,25)	ber:	76,43 % C	7,90 % H
	gef:	76,39 % C	7,90 % H

7. Darstellung von Dicyclopropylcarbinylacetat.

a) 11,2 g (0,1 Mol) Dicyclopropylcarbinol wurden in 50 ccm absol. Äther gelöst, 8,8 g (0,11 Mol) Acetylchlorid zugegeben und 1 Stde. unter Rückfluss erhitzt. Mit Eiswasser wurde gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und der Äther über eine Kolonne abdestilliert. Die gaschromatographische Analyse (2 m K-Säule, 130°, 30 psi.) des Rückstandes (10,3 g) ergab:

22 % 1-Cyclopropyl-4-Chlorbuten-1,
10 % Dicyclopropylcarbinylacetat und
68 % nichtumgesetztes Dicyclopropylcarbinol.

b) 39,2 g (o,35 Mol) Dicyclopropylcarbinol wurden unter Stickstoff zu einer Suspension von 2o g 5o %igem Natriumhydrid (o,41 Mol) in 1 l absol. Äther innerhalb von 2 Stdn. unter Rühren zugetropft. Die Mischung wurde noch 5 Stdn. unter Rückfluss erhitzt und noch weitere 12 Stdn. bei Zimmertemperatur weitergerührt. Danach wurden bei Raumtemperatur 36 g (o,46 Mol) Acetylchlorid zugetropft und noch 1 Stde. unter Rückfluss erhitzt. Nach weiteren 12 Stdn. wurde unter Eiskühlung mit Wasser versetzt und die ätherische Schicht abgetrennt. Der Äther wurde nach dem Trocknen über Natriumsulfat über eine Kolonne abdestilliert. Erhalten wurden: 47 g Reaktionsprodukt.

Die Gaschromatographie (2 m K-Säule, 13o°, 3o psi.) ergab:

73 % Dicyclopropylcarbinylacetat,
22 % 1-Cyclopropyl-4-Chlorbuten-1,
5 % nichtumgesetzten Alkohol.

c) 45 g (o,4 Mol) Dicyclopropylcarbinol wurden mit 86 g (o,8 Mol) Acetanhydrid und 15 g Natriumacetat 15 Stdn. auf 1oo° erhitzt. Das Reaktionsprodukt wurde auf 0° gekühlt und 3oo g gemahlenes Eis hinzugegeben. Nach dem Ausäthern wurde über Natriumsulfat getrocknet, der Äther über eine Kolonne abdestilliert und der Rückstand gaschromatographisch analysiert (Bedingungen wie zuvor).

Erhalten wurden 57 g (92 % d.Th.) gaschromatographisch einheitliches Dicyclopropylcarbinylacetat vom $Sdp._{16}$: 68°.

Das Infrarotspektrum zeigte keine Doppelbindung. Die für die Doppelbindung charakteristischen Reaktionen (Baeyersche-Probe, Entfärbung von Bromwasser, Tetranitromethan) waren ebenfalls negativ.

Analyse:

4,993 mg Substanz		12,784 mg CO_2	4,142 mg H_2O
$C_9H_{14}O_2$ (154,2o)	ber:	7o,o9 % C	9,15 % H
	gef:	69,88 % C	9,19 % H

. Umsetzungen von Dicyclopropylcarbinylacetat.

a) alkalische Verseifung.

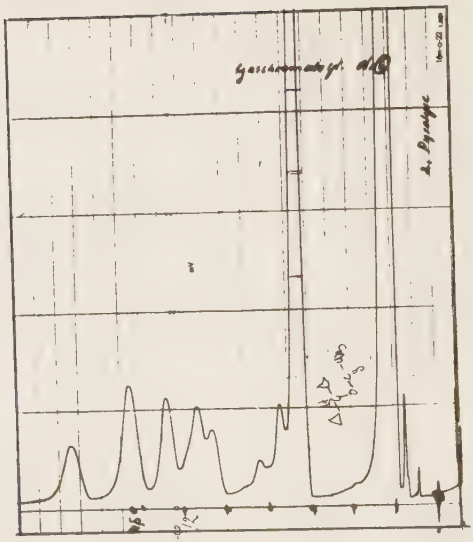
15,4 g (o,1 Mol) Dicyclopropylcarbinylacetat wurden
n einer Lösung von 8,5 g (o,15 Mol) Kaliumhydroxid in
2o ccm Methanol 1 Stde. unter Rückfluss erhitzt. Das
eaktionsprodukt wurde dann in 1 l Wasser gegeben, mit
ochsalz gesättigt und mit Äther extrahiert. Erhalten wur-
en nach Abdestillieren des Äthers lo g (9o % d.Th.)
icyclopropylcarbinol, dessen Infrarotspektrum mit dem
ach III dargestellten Produkt identisch war. Auch die
aschromatographische Analyse ergab keine weiteren Reak-
ionsprodukte.

b) Pyrolyse.

12,5 g (o,o8 Mol) Dicyclopropylcarbinylacetat wurden
nter Stickstoff innerhalb 2 1/2 Stdn. auf eine auf 55o°
eheitzte Pyrexglassäule getropft [42]. Die Säule und die
ngeschlossene Kühlfalle wurden mit Äther gespült und die
therische Lösung des Reaktionsproduktes mit Natriumbicar-
onat neutralisiert. Die gaschromatographische Analyse
eigte, dass nahezu quantitativer Umsatz eingetreten war.
eben acht weiteren, nichtidentifizierten Kohlenwasser-
toffen wurde ca. lo % 1-Cyclopropylbutadien gefunden.

Die Identifizierung erfolgte gaschromatographisch (2 m
-Säule, loo°, 2o psi.). S. Gaschromatogramm Nr. 6.

Eine Wiederholung der Pyrolyse bei 4lo° ergab zu 9o %
ichtumgesetztes Dicyclopropylcarbinylacetat zurück.



Gaschromatogramm Nr. 6

9) Versuche Dicyclopropylcarbinyltoluolsulfonat darzustellen.

a) Zu einer auf -15° gekühlten Lösung von 84 g (o,44 Mol) frisch umkristallisiertem p-Toluolsulfochlorid in 16o g (2 Mol) absol. Pyridin wurde innerhalb 3o Minuten unter intensivem Rühren eine Lösung von 44,5 g (o,4 Mol) Dicyclopropylcarbinol in 5o ccm absol. Pyridin zugetropft und noch 1 Stde. bei -15° weitergerührt. Das Reaktionsgemisch wurde 24 Stdn. im Eisschrank aufbewahrt, auf 5oo g fein gemahlenes Eis gegeben und mit Äther extrahiert.

Die ätherische Phase wurde mehrmals mit eiskalter 2 n Schwefelsaure, Eiswasser und eiskalter Natriumbicarbonatlösung gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und der Äther bei Zimmertemperatur i.Vak. abdestilliert. Es konnte kein Rückstand erhalten werden.

b) 44,5 g (o,4 Mol) Dicyclopropylcarbinol wurden in 4oo g (5 Mol) Pyridin gelöst und bei -15° unter intensivem Rühren langsam 76 g (o,4 Mol) p-Toluolsulfochlorid portionsweise zugegeben. Es wurde wie zuvor aufgearbeitet und der Äther bei Normaltemperatur abdestilliert. Der Rückstand zeigte die für eine Doppelbindung charakteristischen Reaktionen. Wie der Siedepunkt (7o - 12o°) sowie das Gaschromatogramm zeigte, bestand das Reaktionsprodukt aus einem Kohlenwasserstoffgemisch.

c) Bei einem weiteren Versuch wurden in 1oo ccm Benzol aus 12,3 g (o,11 Mol) Dicyclopropylcarbinol und 2,3 g (o,1 Mol) Natrium eine Alkoholatlösung bereitet.

Nachdem das Lösungsmittel i.Vak. abdestilliert worden war, wurde der Rückstand in 2oo ccm absol. Äther aufgenommen und unter Rühren und Eiskühlung 21 g (o,11 Mol) p-Toluolsulfochlorid portionsweise zugegeben. Dabei trat Erwärmung ein und es bildete sich ein Niederschlag von Natriumchlorid. Nachdem noch 1 Stde. unter Rückfluss erhitzt worden war, wurde filtriert und der Äther i.Vak. abdestilliert. Der ölige Rückstand von nur ca. 5 g konnte nicht zur Kristallisation gebracht werden. Er war noch stark chlorhaltig und färbte sich bereits bei Zimmertemperatur braun.

1o) Solvolyse des Dicyclopropylcarbinyl-p-Nitrobenzoats[2o].

a) Dicyclopropylcarbinyl-p-Nitrobenzoat.

11,2 g (o,1 Mol) Dicyclopropylcarbinol wurden in 16o ccm Pyridin gelöst und bei 0° unter Rühren 2o,5 g (o,12 Mol) p-Nitrobenzoylchlorid innerhalb von 1 Stde. hinzugegeben. Anschliessend wurde bei Raumtemperatur noch 4 Stdn. weitergerührt und dann über Nacht im Eisschrank aufbewahrt. Unter Rühren wurden dann einige Tropfen Eiswasser hinzugegeben und das Reaktionsgemisch langsam in ein Gemisch von 4 n Salzsäure und Eis eingetragen. Das Reaktionsprodukt wurde mit Chloroform extrahiert.

Nach dem Waschen der organischen Schicht mit 3 n Salzsäure, Wasser und 3 n Sodalösung wurde über Natriumsulfat getrocknet und das Chloroform i.Vak. abdestilliert. Der Rückstand wurde zweimal aus Petroläther (Sdp.: 5o - 7o°) umkristallisiert.
Schmp.: 76 - 77°.
Ausbeute: 2o g (81 % d.Th.).

Analyse:

4,963 mg Substanz		11,69o mg CO_2	2,53o mg H_2O
$C_{14}H_{15}O_4N$ (261,27)	ber:	64,35 % C	5,79 % H
	gef:	64,42 % C	5,72 % H

3,346 mg Substanz		o,173 ccm N	32°	721 mm
	ber: 5,36 % N		gef: 5,68 % N	

b) Solvolyse:
Je 1,36 g (o,oo2 Mol) Dicyclopropylcarbinyl-p-Nitrobenzoat wurden in einem Gemisch von 9o ccm Aceton und 1o ccm Wasser gelöst und in 3 Ampullen 18o Stdn. im Ölbad auf 1oo° erhitzt. Der Inhalt der 3 Ampullen wurde mit Sodalösung schwach alkalisch gemacht(Indikator: Phenolphthalein) und in 3 l Wasser gegeben. Das Reaktionsgemisch wurde in einem Apparat nach Kutscher-Steudel 15o Stdn. mit Petroläther (Sdp.: 5o - 7o°) extrahiert. Der Petroläther wurde bei Normaldruck über eine Kolonne mit Kühlfinger bis auf 2o ccm abdestilliert.

Der Rückstand wurde über eine 8o cm lange Chromatographiesäule, beschickt mit Aluminiumoxid (Woelm), Aktivitätsstufe I (sauer, standardisiert nach Brockmann), chromatographiert. Es wurde nacheinander eluiert:

1. mit Petroläther (Sdp.: 3o - 5o°) (Eluat I),
2. mit einer Mischung aus Petroläther (Sdp.: 3o-5o°) und Benzol im Verhältnis 1 : 1 (Eluat II),
3. mit Äther (Eluat III).

Die drei Eluate wurden in mehreren Fraktionen getrennt aufgefangen und die Lösungsmittel abgedampft.

In den ersten Fraktionen von Eluat I konnte Cyclo-
ppylbutadien gaschromatographisch (2 m K-Säule, 13o°,
psi.) nachgewiesen werden. Aus späteren Fraktionen
s Eluat I konnte wenig unumgesetztes p-Nitrobenzoat
bliert werden. Die Identifizierung erfolgte durch
schschmelzpunkt mit einer authentischen Probe.

Das Eluat II wurde ebenfalls gaschromatographisch (2 m
Säule, 13o°, 5o psi.) analysiert. Gefunden wurden Di-
clopropylketon, Dicyclopropylcarbinol und 1-Cyclopropyl-
ten-1-ol-4.

Dicyclopropylcarbinol konnte nach der Destillation
s Reaktionsproduktes auch mit Hilfe seines Infrarot-
ektrums identifiziert werden.

Das Eluat II bestand praktisch nur aus Äther.

Zusammenfassung:
Das p-Nitrobenzoat von Dicyclopropylcarbinol ergab bei
r Solvolyse in wässrigem Aceton ca. 98 % Dicyclopropyl-
rbinol, wenig Cyclopropylbutadien und wenig 1-Cyclopropyl-
ten-1-ol-4.

. Dicyclopropylcarbinylamin.

a) Dicyclopropylketoxim [11].
Zu einer Lösung von 52 g (o,75 Mol) Hydroxylaminhydro-
lorid und 46 g (o,55 Mol) Natriumhydrogencarbonat in
o ccm Wasser wurden unter Rühren 55 g (o,5 Mol) Dicyclo-
opylketon schnell zugetropft. Bei einer Badetemperatur
n 8o° wurde noch 8 Stdn. weitergerührt und dann 12 Stdn.
ehen gelassen. Während dieser Zeit fiel das Oxim aus
d wurde abgesaugt. Aus dem Filtrat liess sich durch
säthern weiteres Oxim gewinnen. Es wurde aus Petroläther
dp.: 5o-7o°) umkristallisiert. Schmp.: 76 - 77°.
sbeute: 52 g (8o % d.Th.).
t.: 62 % d.Th.

b) Dicyclopropylcarbinylaminhydrochlorid.

125 g (1 Mol) Dicyclopropylketoxim wurden in 1,5 l absol. Äthanol gelöst und 115 g (o,5 Mol) Natrium in kleinen Anteilen zugegeben und noch 1 Stde. unter Rückfluss erhitzt. Dann wurde tropfweise Wasser hinzugegeben und gleichzeitig das Wasser/Äthanol/Amingemisch in eine Vorlage mit 12o ccm konz. Salzsäure und 12o ccm Wasser destilliert. Das Destilla t wurde bei einer Wasserbadtemperatur von maximal 5o° i.Vak. eingedampft und das Aminhydrochlorid aus wenig absol. Alkohol umkristallisiert.

c) Dicyclopropylcarbinylamin.

11 g (c,o75 Mol) Aminhydrochlorid wurden mit 2oo ccm Äther und 8 g (o,2 Mol) Natriumhydroxid in 2oo ccm Wasser versetzt. Der Äther wurde nach dem Trocknen über Natriumsulfat unter Stickstoff über eine Kolonne abdestilliert und das Amin i.Vak. destilliert.
Sdp.$_{12}$: 54 - 55°.
Ausbeute: 5,5 g (75 % d.Th.).

d) Dicyclopropylcarbinylaminbenzoat.

2,2 g (o,o2 Mol) Amin wurden in 5o ccm Äther gelöst und eine Lösung von 6,8 g (o,o3 Mol) Benzoesäureanhydrid in 5o ccm Äther hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde 8 Stdn. bei Raumtemperatur stehengelassen, das ausgefallene Benzoat abgesaugt und nach dem Trocknen zweimal aus Petroläther (Sdp.: 5o - 7o°) umkristallisiert.
Schmp.: 157 - 158°.

Im Infrarotspektrum findet sich kein Hinweis auf eine Doppelbindung. Banden bei 8o7, 83o und 1o25 cm^{-1} zeigen den Dreiring.

Analyse:

5,000 mg Substanz	14,235 mg CO_2	3,550 mg H_2O	o,179 ccm N_2 (28^0 722 mm)[2]
$C_{14}H_{17}NO$	ber:78,1o % C	7,96 % H	6,51 % N
	gef:77,68 % C	7,95 % H	6,59 % N

e) Umsetzung von Dicyclopropylcarbinylamin mit salpetriger Säure.

5,5 g (o,o5 Mol) reines Amin wurden in einem mit Stickstoff gespülten Dreihalskolben, an den eine Kühlfalle angeschlossen war, zu 3,5 g (o,o5 Mol) Natriumnitrit gegeben und 3o ccm 1o %iger Essigsäure (≙ o,o5 Mol Eisessig) zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde auf $6o^0$ erwärmt und unter Rühren weitere 5 Stdn. bei $6o^0$ gehalten. Die Kühlfalle und der Rückflusskühler wurden mit ca. 2oo ccm Äther gespült und in dieser das Reaktionsgemisch aufgenommen. Die ätherische Phase wurde mit Wasser und Natriumbicarbonatlösung gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und der Äther bei Normaldruck über eine Kolonne abdestilliert. Die gaschromatographische Analyse des Reaktionsproduktes (3,5 g) (2 m K-Säule, $13o^0$, 3o psi.) ergab:

9o % Dicyclopropylcarbinol und
1o % Dicyclopropylcarbinolacetat.

Das Alkohol-Acetatgemisch wurde wie bei III, 8a verseift und das Infrarotspektrum aufgenommen. Es war identisch mit dem des Dicyclopropylcarbinols.

12. Dicyclopropylfulven.

a) Zunächst wurde versucht das Fulven nach dem gleichen Verfahren wie das Dimethylfulven [71] zu synthetisieren:

55 g (o,5 Mol) Dicyclopropylketon wurden zu 33 g (o,5 Mol)

---

71) G.Crane, C.E.Boord u.A.L.Henne, J.Amer.chem.Soc. 67, 1237 (1945).

Cyclopentadien gegeben und unter Eiskühlung und Rühren 10 ccm einer 10 %igen Lösung von Kaliumhydroxid in Äthanol zugetropft. Es trat kaum eine Wärmeentwicklung ein. Nachdem das violette Reaktionsgemisch 12 Stdn. im Eisschrank aufbewahrt worden war, wurde es in Methylenchlorid aufgenommen, mit Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und i.Vak. destilliert . Neben 44 g (80 % d.Th.) unumgesetztem Keton und etwas Polymerisat konnten 3,8 g (5 % d.Th.)orangegelb gefärbtes Dicyclopropylfulven vom $Sdp._{13}$: 121 - 123° erhalten werden.

b) Um die Polymerisatbildung zu verhindern wurde bei einem weiteren Versuch bei -20° gearbeitet und nachdem das Reaktionsgemisch im Eisschrank zwei Tage aufbewahrt worden war, wie zuvor aufgearbeitet. Die Ausbeute konnte jedoch nicht verbessert werden.

c) Unter zahlreichen weiteren Versuchen ergab der folgende eine befriedigende Ausbeute:

In 300 ccm absol. Äthanol wurden 23 g (1 Mol) Natrium gelöst und bei 40° 110 g (1 Mol) Dicyclopropylketon zugegeben und 99 g (1,5 Mol) frisch destilliertes Cyclopentadien innerhalb von 2 Stdn. zugetropft. Dabei trat Erwärmung ein. Nachdem das Reaktionsgemisch 24 Stdn. bei Raumtemperatur aufbewahrt worden war, wurde das Fulven zusammen mit nichtumgesetztem Dicyclopropylketon mit Wasserdampf abgetrieben. Das Destillat wurde mit ca. 300 ccm Äther extrahiert und die ätherische Schicht mehrmals mit Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen über Natriumsulfat wurde der Äther zusammen mit unumgesetztem Keton i.Vak. über eine Kolonne abdestilliert. Der Rückstand wurde dann ohne Kolonne i.Vak. destilliert.
$Sdp._{13}$: 121 - 123°.
Ausbeute: 47,5 g (30 % d.Th.)
Weiterhin konnten 36 g (33 %) unumgesetztes Keton wiedergewonnen werden.

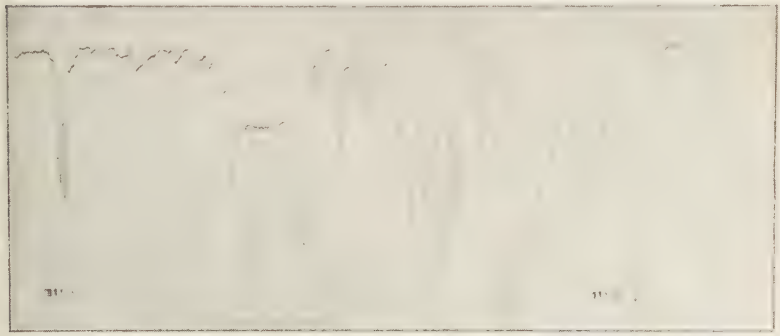
d) Für die Analyse, das Infrarotspektrum und das U.V.-Spektrum wurden 10 g des Fulvens nochmals über eine kurze Kolonne fraktioniert destilliert. Dabei zeigte sich, dass das Fulven bei der erforderlichen hohen Ölbadtemperatur leicht polymerisiert. Es konnten deshalb nur 4 g Destillat erhalten werden.

e) Strukturaufklärung:

Analyse:

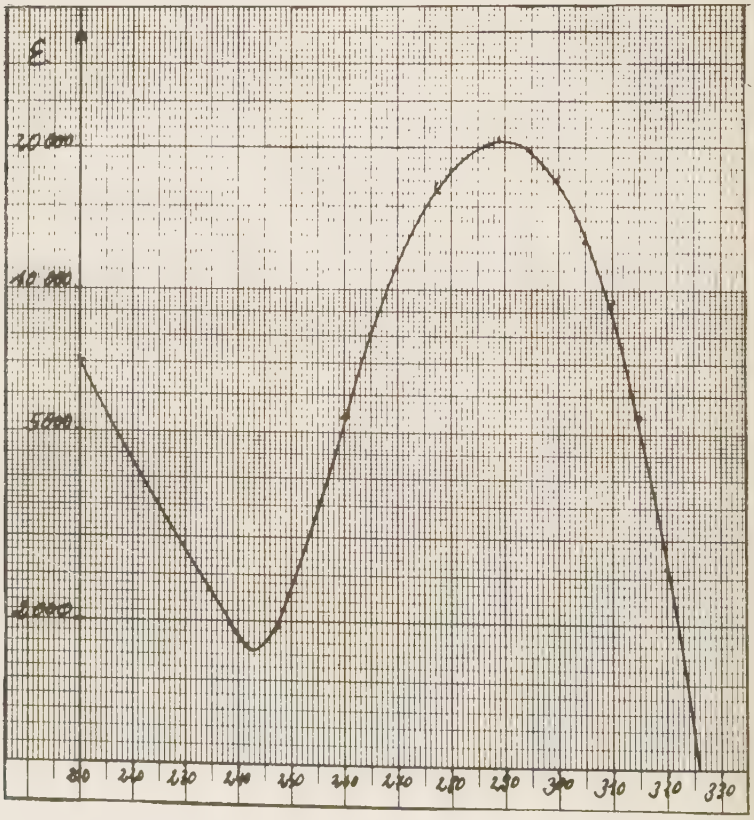
4,917 mg Substanz		16,364 mg CO_2	3,760 mg H_2O
$C_{12}H_{14}$ (158,23)	ber:	91,08 % C	8,92 % H
	gef:	90,84 % C	8,56 % H

Das Infrarotspektrum zeigte die auf den Dreiring deutenden Banden bei 809 und 1025 cm^{-1} und eine starke Absorption bei 1610 cm^{-1} die auf ein konjugiertes System hinweist.



Infrarotspektrum von 6,6-Dicyclopropylfulven

U.V.-Spektrum: (Vgl.S.) in n-Hexan.
Konzentration: 0,00504 g/l Schichtdicke 0,5 cm
λ_{max} 289 m $\log \varepsilon = 3.26$.



U.V.-Spektrum von 6,6-Dicyclopropylfulven

f) Maleinsäureaddukte mit Dicyclopropylfulven.

3,16 g (o,o2 Mol) Dicyclopropylfulven wurden in 2o ccm absol. Äther oder absol. Benzol gelöst und 2,o5 g (o,o2l Mol) frisch destilliertes Maleinsäureanhydrid dazugegeben. Nach 48 Stdn. wurde das Lösungsmittel i.Vak. abdestilliert, der Rückstand mehrmals mit Wasser gewaschen und aus Äthanol und einem Gemisch aus Benzol und Petroläther (Sdp.: 5o-7o°) umkristallisiert. Es wurden farblose Prismen vom Schmp. 12o - 122° erhalten. Ausbeute: 4,1 g (8o % d.Th.).

Analyse:

4,652 mg Substanz		12,18o mg CO_2	2,55o mg H_2O
$C_{16}H_{16}O_3$ (256,29)	ber:	74,98 % C	6,29 % H
	gef:	75,15 % C	6,45 % H

Das Gemisch aus Dicyclopropylfulven und Maleinsäureanhydrid in Benzol wurde 3 Stdn. auf 8o° erhitzt und nach 24 Stdn. wie zuvor aufgearbeitet. Das Rohprodukt schmolz bei 8o - 115°. Durch Auslesen der Kristalle konnte das zweite stereoisomere Addukt in Form von farblosen Blättchen vom Schmp. 85 - 86° erhalten werden.

Analyse:

4,938 mg Substanz		13,575 mg CO_2	2,71o mg H_2O
$C_{16}H_{16}O_3$ (256,29)	ber:	74,98 % C	6,29 % H
	gef:	75,o3 % C	6,14 % H

In je 5 ccm Äthanol wurden o,5 g farbloses Addukt vom Schmp. 12o - 122° bzw. 85 - 86° erhitzt. Während sich im ersten Fall, die zunächst farblose Lösung stark gelb färbte, konnte bei der zweiten Lösung (Addukt vom Schmp. 85 - 86°) auch nach längerem Erhitzen keine Gelbfärbung festgestellt werden.

Die Infrarotspektren (Kaliumbromid-Presslinge) der beiden stereoisomeren Addukte zeigten durch Banden bei 82o, lolo und lo2o cm^{-1} den Dreiring und durch eine starke Absorption bei 69o cm^{-1} die symmetrisch cis-disubstituierte Doppelbindung.

13. 1-Cyclopropyl-buten-1-ol-4.

a) 1-Cyclopropyl-buten-1-yl-4-acetat.

In 2oo ccm Eisessig wurden 4o g (o,4 Mol) Kaliumacetat gelöst, 35 g (o,2 Mol) 1-Cyclopropyl-4-Brom-buten-1 zugegeben und unter Rühren 12 Stdn. unter Rückfluss erhitzt (Ölbadtemperatur 15o°). Nach dem Abkühlen wurde das Reaktionsgemisch in 1,5 l Eiswasser gegossen und zweimal mit je 2oo ccm Äther extrahiert. Die ätherische Schicht wurde mit Natriumbicarbonatlösung und Wasser neutral gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und der Äther über eine Kolonne abdestilliert. Der Rückstand wurde i.Vak. fraktioniert destilliert.
$Sdp._{2o}$: 94 - 95°.
Ausbeute: 23 g (74 % d.Th.).

Das Acetat gab die für eine Doppelbindung charakteristischen Reaktionen (Baeyersche Probe usw.). Das Infrarotspektrum zeigte die intensive Bande einer trans-substituierten-Doppelbindung bei 96o cm^{-1}, sowie die auf einen Dreiring deutenden Banden bei 81o und 1o2o cm^{-1}.

Bei der Darstellung des Acetats wurden weiterhin 5 g einer Flüssigkeit vom $Sdp._{11}$: 12o - 125° erhalten, deren Struktur nicht aufgeklärt werden konnte. Vergleiche auch Versuch V, 3c.

b) 1-Cyclopropyl-buten-1-ol-4.

21,5 g (o,14 Mol) 1-Cyclopropyl-buten-1-yl-4-Acetat wurden zu einer Lösung von 11,5 g (o,2 Mol) Kaliumhydroxid in 15o ccm Methanol gegeben, 5 Stdn. unter Rückfluss erhitzt und wie bei Versuch III, 8a aufgearbeitet.
$Sdp._{11}$: 83 - 84°.
Ausbeute: 13 g (82 % d.Th.)

Der Alkohol war gaschromatographisch (2 m K-Säule, 13o°, 3o psi.) einheitlich.

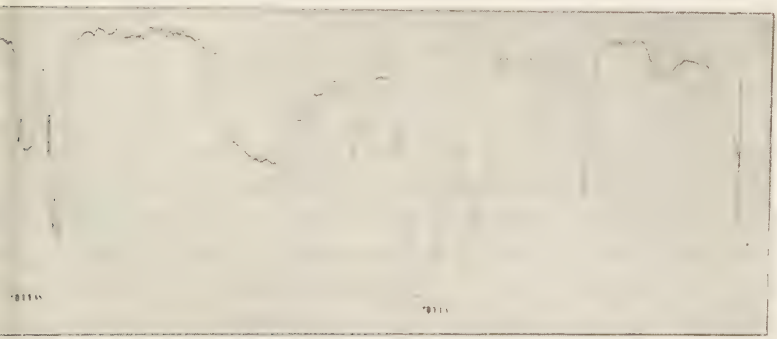
c) Strukturaufklärung:

Analyse:

4,562 mg Substanz		12,51o mg CO_2	4,34 mg H_2O
$C_7H_{12}O$ (112,18)	ber:	74,94 % C	lo,79 % H
	gef:	74,86 % C	lo,64 % H

Der Alkohol zeigte die für eine Doppelbindung charakteristischen Reaktionen (Baeyersche Probe, augenblickliche Entfärbung von Bromwasser, intensive Gelbfärbung mit Tetranitromethan).

Das Infrarotspektrum zeigte bei 963 cm^{-1} eine trans-substituierte-Doppelbindung und bei lol9 und 8lo cm^{-1} den Cyclopropanring.



Infrarotspektrum von 1-Cyclopropylbuten-1-ol-4

. Methanolyse des 1-Cyclopropyl-buten-1-yl-4-p-Toluolsulfonats.

a) 1-Cyclopropyl-buten-1-yl-4-p-Toluolsulfonat.

In lo g (o,126 Mol) absol. Pyridin wurden 5,6 g (o,o5 l) 1-Cyclopropyl-buten-1-ol-4 gelöst. Zu der Lösung wurden bei 0° unter Umschütteln innerhalb von 2o Min. lo,5 g (o,o55 Mol) frischumkristallisiertes p-Toluolsulfochlorid gegeben und das Reaktionsgemisch 3 Tage im Eisschrank auf-

bewahrt. Es wurde wie bei Versuch III, 9 aufgearbeitet. Ausbeute: 8 g (6o % d.Th.).

Das Toluolsulfonat konnte nicht zur Kristallisation gebracht werden.

Das Infrarotspektrum zeigte jedoch keine auf eine Hydroxylgruppe deutende Bande.

Analyse:

4,4o6 mg Substanz		1o,18o mg CO_2	2,66o mg H_2O
$C_{14}H_{18}O_3S$ (266,34)	ber:	63,12 % C	6,81 % H
	gef:	63,o5 % C	6,77 % H

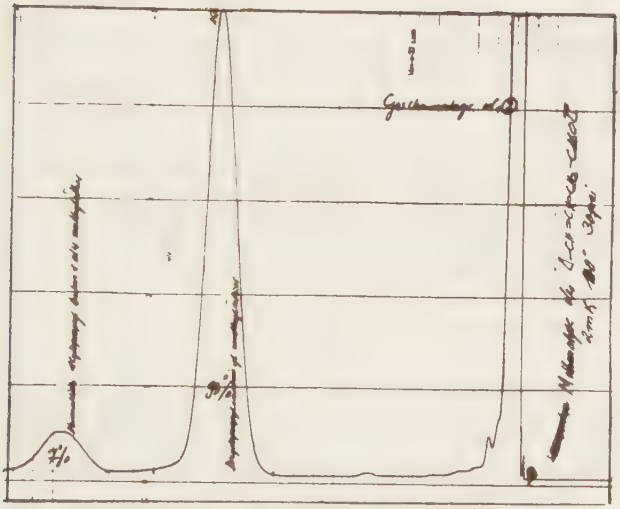
7,375 mg Substanz		6,61o mg $BaSO_4$	
	ber:	12,o4 % S	gef: 12,31 % S

b) Methanolyse.

5,3 g (o,o2 Mol) Toluolsulfonat wurden in 25o ccm absol. Methanol gelöst und 2 g (o,o2 Mol) i.Vak. frischgetrocknetes Calciumcarbonat hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde unter Rühren 5 Tage auf 5o° erwärmt. Nach dem Filtrieren wurde das Reaktionsprodukt in 2 l Wasser gegeben und dreimal mit je loo ccm Petroläther (Sdp.: 3o - 5o°) extrahiert. Nach dem Trocknen über Natriumsulfat wurde der Petroläther über eine Kolonne bei Normaldruck abdestilliert. Das Toluolsulfonat war vollständig umgesetzt worden. Der Destillationsrückstand wurde gaschromatographisch analysiert (2 m K-Säule, 13o°, 3o psi.).
Gefunden wurden (s.Gaschromatogramm Nr. 7):
93 % Dicyclopropylcarbinolmethyläther,
7 % eines weiteren Äthers, vermutlich 1-Cyclopropyl-buten-1-ol-4-Methyläther (nachdem er durch Destillation angereichert werden konnte, zeigte er die für eine Doppelbindung charakteristischen Reaktionen).

Die Identifizierung der 93 % Dicyclopropylcarbinolmethyläther erfolgte weiterhin noch durch den Vergleich des Infra-

rotspektrums mit dem aus Dicyclopropylcarbinol und Diazomethan erhaltenen Äther.



Gaschromatogramm Nr. 7

c) Dicyclopropylcarbinylmethyläther.

3,36 g (0,03 Mol) Dicyclopropylcarbinol wurden in 50 ccm absol. Äther gelöst und 1 ccm Bortrifluoridätherat zugegeben. Bei 0° wurden unter Rühren 100 ccm (≙ 0,06 Mol Diazomethan) ätherischer Diazomethanlösung innerhalb von 1 Stde. zugetropft und bei 0° noch 2 Stdn. weitergerührt [51]. Die ätherische Schicht wurde dann mit Eiswasser und Sodalösung gewaschen. Nach dem Trocknen über Natriumsulfat wurde der Äther über eine Kolonne bei Normaldruck abdestilliert. Der Rückstand wurde unter vermindertem Druck zweimal über Natrium destilliert.

$Sdp._{75}$: 85^{o}.
Ausbeute: 2,8 g (74 % d.Th.).

Analyse:

4,3oo mg Substanz		11,955 mg CO_2	4,3oo mg H_2O
$C_8H_{14}O$ (126,19)	ber:	76,14 % C	11,18 % H
	gef:	75,89 % C	11,19 % H

Das Infrarotspektrum zeigte die auf einen Dreiring deutenden Banden bei 3o85 und lol8 cm^{-1}.

Das Kernresonanzspektrum zeigte keine Doppelbindung. Ein Multiplett bei 9,7 zeigte einen Dreiring.

15. Kinetische Untersuchung des 1-Cyclopropyl-buten-1-yl-4-β-naphthylsulfonats.

a) 1-Cyclopropyl-buten-1-yl-4-β-naphthylsulfonat.

In 2o g (o,252 Mol) absol. Pyridin wurden 11,2 g (o,1 Mol) 1-Cyclopropyl-buten-1-ol-4 gelöst und bei 0^{o} unter Rühren innerhalb von 3o Minuten 25 g (o,11 Mol) frisch umkristallisiertes β-Naphthylsulfonsäurechlorid zugegeben. Nachdem noch 2 Stdn. bei 0^{o} gerührt worden war, wurde das Reaktionsgemisch über Nacht im Eisschrank aufbewahrt und wie bei Versuch 14 a aufgearbeitet.
Ausbeute: 21 g (7o % d.Th.).

Der Ester konnte nicht zur Kristallisation gebracht werden. Das Infrarotspektrum zeigte jedoch keine auf eine Hydroxylgruppe deutende Bande.

Analyse:

8,285 mg Substanz		6,47o mg $BaSO_4$	
$C_{17}H_{18}O_3S$ (3o2,37)	ber:	lo,6o % S	gef: lo,72 % S

b) Kinetische Messungen.

Messtechnik.

Eine abgewogene Menge (ca. o,ool Mol) Ester wurde in einem absol. Äthanol gelöst, die Lösung auf 9 Ampullen verteilt und diese zugeschmolzen. Die Ampullen wurden zur Zeit t = O Sekunden in einen Thermostaten gebracht, der auf 3o bzw. 4o° gehalten war (Temperaturschwankungen durchschnittlich ± o,1°). Die Zeit zwischen Herstellung der Lösung und Einsetzen in den Thermostaten wurde nicht berücksichtigt. Da sie nur ca. 2o Minuten betrug, ist dies ohne grossen Fehler zulässig.

Nach bestimmten Zeiten wurde eine Ampulle abgekühlt, geöffnet und lo ccm entnommen. In der entnommenen Lösung wurde die Gesammtreaktion durch potentiometrische Titration der entstandenen β-Naphthalsulfonsäure mit n/5o Natronlauge bestimmt.

Berechnung:

. Aus der Einwaage, dem Verhältnis Gesamtmenge der Lösung zur vorgelegten Menge und dem Faktor der Lauge wurde der theoretische Verbrauch in ccm n/5o Natronlauge bei vollständiger Verseifung des Esters bestimmt.

. Aus dem Verhältnis $\frac{\text{ccm titrierte Menge NaOH} \cdot 100}{\text{ccm theoret. Menge NaOH}}$ berechnet sich der prozentuale Umsatz zur Zeit t.

. Reaktionsgeschwindigkeitskonstante K.

Da es sich um eine pseudomonomolekulare Reaktion handelt, gilt:

$$-\frac{dy}{dt} = k \cdot y \text{ oder nach Integration}$$

$\ln y = -kt + \ln a$, wobei y die Konzentration des unverseiften Esters und a seine Anfangskonzentration zur Zeit t = O bedeutet, t wird in sec. gemessen, K hat also die Dimension sec^{-1}.

Da K immer einen Gang zeigt, wurde die sog. Intervallkonstante K_I für das Intervall zwischen zwei Messungen verwendet.

$$K_I = \frac{2{,}303 \, (\log y_1 - \log y_2)}{t_2 - t_1}$$

wobei

y_1 = Einwaage - umgesetzter Substanz bei t_1
y_2 = Einwaage - umgesetzter Substanz bei t_2

bedeutet $(t_2 > t_1)$.

Der Mittelwert der Intervallkonstanten ergibt dann die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante K.

4. Aktivierungsenergie.

$$\log K = -\frac{A}{T} + B$$

wobei

A · 2,303 · R = q die Aktivierungsenergie ist.
R = 1,98 cal/Grad.
T = absolute Temperatur.
K = Reaktionsgeschwindigkeitskonstante bei dieser Temperatur.

Vereinigt man die entsprechenden Formeln für zwei Temperaturen, so fällt das Glied B heraus:

$$\log K_1 - \log K_2 = A \cdot \frac{T_1 - T_2}{T_2 \cdot T_1} .$$

oder nach Einsetzen der Zahlenwerte:

$$q = 4{,}5599 \cdot (\log K_2 - \log K_1) \; \frac{T_1 \cdot T_2}{T_2 - T_1}.$$

Messreihen.

Titration der β-Naphthylsulfonsäure.

Einwaage: 300 mg Ester gelöst in 100 ccm absol. Äthanol.
Vorlage: 10 ccm
Reaktionstemperatur 40°.

Zeit in sek.	mg umgesetzter Ester	% Umsatz	log y	$K_1 \cdot 10^{-5}$
$6 \cdot 10^2$	42,2	14,1	2.4113	
				1,21
$104,4 \cdot 10^2$	71,2	23,7	2.3595	
				1,02
$152,4 \cdot 10^2$	82,1	27,4	2.3383	
				1,02
$221,4 \cdot 10^2$	96,6	32,2	2.3083	
				0,90
$440,4 \cdot 10^2$	133,4	44,5	2.2217	
				0,79
$865,4 \cdot 10^2$	180,5	60,2	2.0774	

Weitere Intervallkonstanten wurden berechnet zwischen:

$104,4 \cdot 10^2$ und $221,4 \cdot 10^2$ sek.: $K_I = 1,01 \cdot 10^{-5}$
$104,4 \cdot 10^2$ und $440,4 \cdot 10^2$ sek.: $K_I = 0,94 \cdot 10^{-5}$
$104,4 \cdot 10^2$ und $865,4 \cdot 10^2$ sek.: $K_I = 0,85 \cdot 10^{-5}$

Mittelwert: $9,67 \pm 0,004 \cdot 10^{-6}$.

Einwaage: 324 mg Ester gelöst in 100 ccm absol. Äthanol.
Vorlage: 10 ccm.
Reaktionstemperatur 30^0.

Zeit in sek.	mg umgesetzter Ester	% Umsatz	log y	$K_1 \cdot 10^{-6}$
$345 \cdot 10^2$	81,6	25,2	2.3845	
				2,81
$555 \cdot 10^2$	95,5	29,5	2.3589	
				2,69
$1014 \cdot 10^2$	121,5	37,5	2.3064	
				2,65
$1380 \cdot 10^2$	140,2	43,3	2.2643	
				2,40
$1812 \cdot 10^2$	158,4	48,9	2.2191	

Weitere Intervallkonstanten wurden berechnet zwischen:

$345 \cdot 10^2$ und $1014 \cdot 10^2$ sek.: $K_I = 2,69 \cdot 10^{-6}$
$345 \cdot 10^2$ und $1380 \cdot 10^2$ sek.: $K_I = 2,67 \cdot 10^{-6}$
$345 \cdot 10^2$ und $1812 \cdot 10^2$ sek.: $K_I = 2,60 \cdot 10^{-6}$

Mittelwert: $2,64 \pm 0,003 \cdot 10^{-6}$.

Die Aktivierungsenergie $q_{30/40}$ für 1-Cyclopropyl-buten-1-yl-4-β-naphthylsulfonat ergibt sich aus den beiden ermittelten Reaktionsgeschwindigkeiten zu $q = 24,4$ kcal/Mol.

IV. Das 2-Methyl-Dicyclopropylcarbinylsystem.

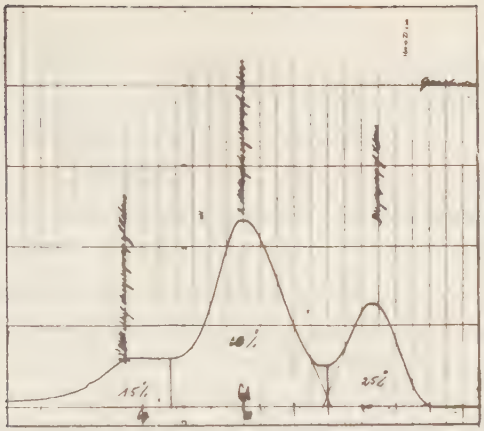
1. 2-Methyl-Dicyclopropylketon.

Zu einer aus 25 g Natrium und 3oo ccm absol. Methanol bereiteten Natriummethylatlösung wurde unter Rühren eine Mischung aus 86 g (1Mol) γ-Butyrolacton und 1o1 g (1Mol) γ-Valerolacton zugegeben.

Aus dem Reaktionsgemisch wurden dann unter weiterem Rühren ca. 25o ccm Methanol bei Normaldruck abdestilliert und anschliessend noch einige Zeit Methanol i.Vak. abgezogen. Zum Rückstand wurden unter Rühren langsam 4oo ccm konz. Salzsäure zugegeben. Dann wurde 2o Min. unter Rückfluss erhitzt, mit Hilfe einer Eis- Kochsalzmischung auf $-1o^{\circ}$ gekühlt und unter Rühren eine auf $-1o^{\circ}$ gekühlte Lösung von 24o g Natriumhydroxid in 3oo ccm Wasser schnell zugegeben. (Die Reaktionstemperatur darf dabei nicht über $5o^{\circ}$ steigen).

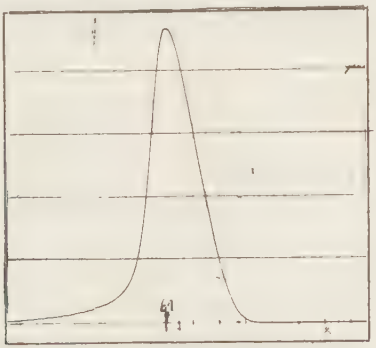
Nachdem noch 3o Min. unter Rückfluss erhitzt worden war, wurde wie beim Dicyclopropylketon (s.S.112) beschrieben aufgearbeitet. Nach dem Abdestillieren des Äthers wurde ein Rückstand von 8o g erhalten. Seine gaschromatographische Analyse (3 m K-Säule, $13o^{\circ}$, 3o psi.) ergab eine Zusammensetzung (s.Gaschromatogramm Nr. 8) von:

25 % Dicyclopropylketon,
6o % 2-Methyldicyclopropylketon,
15 % 2,2'-Dimethyldicyclopropylketon.



Gaschromatogramm Nr. 8

Das Gemisch wurde durch Destillation über eine Drehband-
olonne getrennt, wobei 37 g reines 2-Methyldicyclopropyl-
eton erhalten wurden. S. Gaschromatogramm Nr. 9.
dp.$_{20}$: 74 - 75°.



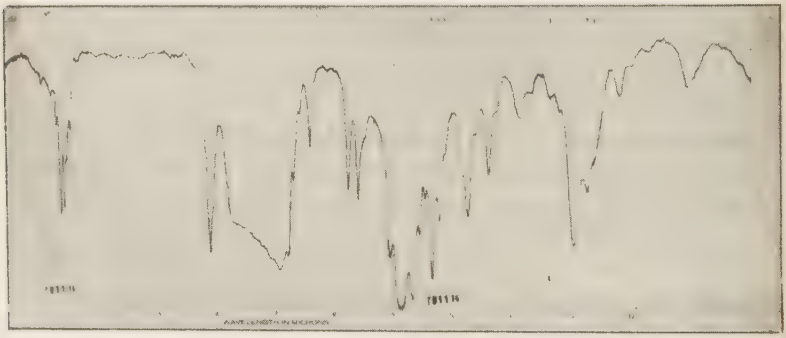
Gaschromatogramm Nr. 9

Analyse:

5,080 mg Substanz		14,370 mg CO_2	4,380 mg H_2O
$C_8H_{12}O$ (124,18)	ber:	77,37 % C	9,74 % H
	gef:	77,21 % C	9,65 % H

Das Infrarotspektrum zeigte eine Aufspaltung der für den Dreiring charakteristischen Banden im Absorptionsgebiet von 1020 und 820 cm^{-1}:

Eine starke Bande bei 1021 und eine mittelstarke bei 1011 cm^{-1}. Zwei mittelstarke Banden bei 808 und 813 cm^{-1} und eine starke bei 830 cm^{-1}.



Infrarotspektrum von 2-Methyldicyclopropylketon

2,4 Dinitrophenylhydrazon:

1 g (0,006 Mol) 2,4-Dinitrophenylhydrazin wurden in einer Mischung von 20 ccm Äthanol und 20 ccm Eisessig in der Wärme aufgelöst. Zu der Lösung wurden 0,62 g (0,005 Mol) 2-Methyldicyclopropylketon gegeben und einige Minuten zum Sieden erhitzt. Beim Erkalten kristallisierte das Hydrazon aus. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus einer Äthanol- Acetonmischung besassen die zinnoberroten Nadeln einen Schmp. von 148 - 150°.

2. 2-Methyldicyclopropylcarbinol.

31 g (o,25 Mol) 2-Methyldicyclopropylketon wurden bei Raumtemperatur innerhalb einer Stunde zu einer Suspension von 3,8 g (o,1 Mol) Lithiumaluminiumhydrid unter Rühren zugetropft. Nachdem noch zwei Stunden unter Rückfluss erhitzt worden war, wurde wie bei Versuch II, 1 aufgearbeitet.

Wie die gaschromatographische Analyse (Golay-Kapillarsäule, 25 m Q, 11o°, o,5 at.) zeigte, enthielt der Alkohol noch ca. 1o % Verunreinigungen, welche durch Destillation über eine Drehbandkolonne entfernt werden konnte. Sdp.$_{2o}$: 79 - 81°.

Ausbeute: 14,5 g (46 % d.Th.).

Analyse:

5,47o mg Substanz		15,195 mg CO_2	5,46o mg H_2O
$C_8H_{14}O$ (126,19)	ber:	76,14 % C	11,18 % H
	gef:	75,81 % C	11,17 % H

Das Infrarotspektrum zeigte starke Banden bei 825, 1o11, 1o2o und 1o28 cm^{-1}.

p-Nitrobenzoat.

2,5 g (o,o2 Mol) 2-Methyldicyclopropylcarbinol wurden in 5o ccm absol. Pyridin gelöst, auf 0° gekühlt und unter Rühren innerhalb von 3o Minuten 2,1 g (o,o24 Mol) p-Nitrobenzoylchlorid zugegeben und noch eine Stunde bei Raumtemperatur weitergerührt.

Das Reaktionsgemisch wurde dann über Nacht im Eisschrank aufbewahrt und wie bei Versuch III, 1oa aufgearbeitet. Es wurde zweimal aus Petroläther (Sdp.: 5o - 7o°) umkristallisiert. Schmp.: 84 - 85°.

Ausbeute: 1,8 g (3o % d.Th.).

Analyse:

4,159 mg Substanz		9,94 mg CO_2	2,32 mg H_2O
$C_{15}H_{17}O_4N$ (275,29)	ber:	65,44 % C	6,23 % H
	gef:	65,22 % C	6,24 % H

5,o35 mg Substanz o,238 $cm^3 N_2$, 25° 754 mm Hg

ber: 5,1o % N gef: 5,37 % N

3. Umsetzungen von 2-Methylcyclopropyl-cyclopropylcarbinol.

a) Oxidation.

Zu einer Lösung von 1 g (o,o1 Mol) Chromtrioxid in 5o ccm Eisessig wurden bei 0° 1,9 g (o,o15 Mol) 2-Methyldicyclopropylcarbinol unter Rühren zugetropft und noch 1 Stde. weitergerührt. Nach dem Neutralisieren mit Soda wurde das Reaktionsgemisch mit Kochsalz gesättigt und mehrmals mit ca. 3o ccm Äther extrahiert. Die ätherische Lösung wurde über Natriumsulfat getrocknet und der Äther über eine Kolonne bei Normaldruck abdestilliert. Der Rückstand wurde fraktioniert destilliert.

$Sdp._{2o}$: 74 - 75°.

Ausbeute: o,9 g (5o % d.Th.).

Das Infrarotspektrum des Oxidationsproduktes war identisch mit dem von 2-Methyldicyclopropylketon.

b) Umsetzung mit Bromwasserstoffsäure.

12,6 g (o,1 Mol) 2-Methyldicyclopropylcarbinol wurden mit 33 g 48 %iger (o,2 Mol) Bromwasserstoffsäure unter den bei Versuch III, 3g beschriebenen Bedingungen umgesetzt.

Es wurden 17 g (9o % d.Th.) gaschromatographisch (Golay-Kapillarsäule, 25 m Q, 11o°, o,5 at.) einheitliches 1-Cyclopropyl-4-Brompenten-1 vom $Sdp._{45}$: 1o8 - 11o° erhalten.

d) Strukturaufklärung des Bromids.

Analyse:

4,396 mg Substanz		8,22o mg CO_2	2,75o mg H_2O
$C_8H_{13}Br$ (189,1o)	ber:	5o,81 % C	6,92 % H
	gef:	51,o3 % C	7,oo % H

Das Bromid gab die für eine Doppelbindung charakteris-
schen Reaktionen.

Das Infrarotspektrum zeigte die für eine trans-substi-
uierte-Doppelbindung charakteristische Bande bei 96o cm^{-1}
owie die auf einen Dreiring deutenden Banden bei 81o und
b2o cm^{-1}.

nfrarotspektrum von 1-Cyclopropyl-4-Brom-penten-1

Das Kernresonanzspektrum stand mit der angegebenen Kon-
titution in Einklang. Ein Multiplett bei τ = 9,7 zeigte
en Dreiring; ein Multiplett bei τ = 5,1 die Doppelbin-
ng, ein Multiplett bei τ = 6,9 das Wasserstoffatom am
ertiären C-Atom-4 und ein Multiplett bei τ = 8,4 die
ndständige Methylgruppe (s.Kernresonanzspektrum S. 87).

Ozonolyse des Bromids.

3,8 g (o,o2 Mol) 1-Cyclopropyl-4-Brompenten-1 wurden
n einer Mischung von 3o ccm Eisessig und 15 ccm Acetan-

hydrid gelöst und bei -10° 3 Stdn. Ozon eingeleitet. Das überschüssige Ozon wurde durch einen Sauerstoffstrom entfernt und langsam ein Gemisch von 6 ccm 30 %igem Wasserstoffperoxid und 60 ccm Wasser zugegeben.

Das Reaktionsgemisch wurde über Nacht unter Rückfluss erhitzt und Wasser und Essigsäure i.Vak. über eine Kolonne abdestilliert. Der Rückstand wurde in 100 ccm Äther aufgenommen und nach dem Trocknen über Natriumsulfat bei 0° 170 ccm (0,08 - 0,1 Mol) ätherischer Diazomethanlösung unter Rühren zugetropft. Nachdem das Reaktionsgemisch noch 2 Stdn. bei Raumtemperatur gestanden hatte, wurde es mit Wasser und Sodalösung gewaschen und der Äther nach dem Trocknen über Natriumsulfat über eine Kolonne bei Normaldruck abdestilliert. Der Rückstand wurde gaschromatographisch analysiert (2 m K-Säule, 130°, 50 psi.). Eines der beiden Reaktionsprodukte besass die gleiche Retentionszeit wie β-Brombuttersäuremethylester. Nach der Destillation des Reaktionsproduktes i.Vak. wurde von der Fraktion mit dem $Sdp._{22}$: 72 -73° ein Infrarotspektrum aufgenommen. Es war identisch mit dem von β-Brombuttersäuremethylester.

4. Darstellung von β-Brombuttersäuremethylester.

a) β-Brombuttersäure [13].

In 17,2 g (0,2 Mol) Crotonsäure (Schmp.: 72°) wurden bei einer Ölbadtemperatur von 80° bis zur Sättigung Bromwasserstoff (aus Tetralin und Brom) eingeleitet. Das Reaktionsgemisch wurde bei Raumtemperatur über Nacht stehen gelassen und dann i.Vak. destilliert.
$Sdp._{21}$: 125 - 126°. (Lit.: $Sdp._{25}$ 130°).
Ausbeute: 30 g (88 % d.Th.).

b) β-Brombuttersäuremethylester.

16,7 g (0,1 Mol) β-Brombuttersäure wurden in 100 ccm absol. Äther gelöst und bei 0° 500 ccm (≙ 0,25 Mol Diazomethan) ätherischer Diazomethanlösung innerhalb von 2 Stdn.

unter Rühren zugetropft. Nachdem das Reaktionsprodukt noch 3 Stdn. bei Raumtemperatur gestanden hatte, wurde wie bei der Ozonolyse von 1-Cyclopropyl-4-Brom-penten-1 aufgearbeitet.
Sdp.$_{25}$: 74 - 75°.

Analyse:

4,739 mg Substanz		5,77 mg CO_2	3,17 mg H_2O
$C_5H_9BrO_2$ (181,04)	ber:	33,17 % C	5,01 % H
	gef:	33,23 % C	5,12 % H

22,45 mg Substanz 6,16 ccm n/50 $AgNO_3$
ber: 44,14 % Br. gef: 43,85 % Br.

5. Umsetzung von 1-Cyclopropyl-4-Brom-penten-1 mit Silberoxid.

Zu einer Suspension von 5,7 g (0,3 Mol) 1-Cyclopropyl-4-Brom-penten-1 in 100 ccm dest. Wasser wurde das aus 10 g (0,06 Mol) Silbernitrat frisch gefällte Silberoxid gegeben und die Mischung 36 Stdn. bei Raumtemperatur gerührt. Nachdem wie bei Versuch I, 2b aufgearbeitet worden war, wurde das Reaktionsprodukt gaschromatographisch analysiert (Golay-Kapillarsäule, 25 m Q, 110°, 0,5 at.).

Das Reaktionsgemisch bestand neben ca. 1 % Kohlenwasserstoff aus 2-Methylcyclopropyl-cyclopropylcarbinol. Es wurde destilliert (Sdp.$_{20}$: 79 - 81°) und ein Infrarotspektrum aufgenommen. Dieses war identisch mit dem von 2-Methyldicyclopropylcarbinol.

6. Darstellung von Dicyclopropylmethan[5].

Aus 35 g (0,31 Mol) Keton konnten durch Reduktion nach Huang-Minlon 18 g (60 % d.Th.) Kohlenwasserstoff vom Sdp. 100 - 102° erhalten werden. Wie die gaschromatographische Analyse (2 m K-Säule, 70°, 30 psi.) jedoch zeigte, enthielt der Kohlenwasserstoff noch einige Verunreinigungen.

Durch zweimalige fraktionierte Destillation über eine 5o cm lange Kolonne konnten 13 g (43 % d.Th.) gaschromatographisch reines Dicyclopropylmethan erhalten werden.

7. Darstellung von 2-Methyldicyclopropylmethan.

3,7 g (o,o3 Mol) 2-Methyldicyclopropylketon wurden in eine Mischung von 3o ccm Diäthylenglykol 4 g Kaliumhydroxid und 6 ccm 8o %iges Hydrazinhydrat gebracht. Nachdem im Ölbad eine Stunde auf 13o° erhitzt worden war, wurde die Badtemperatur auf 2oo° gebracht. Dabei destillierte zunächst das überschüssige Hydrazinhydrat zusammen mit Wasser ab. Als das Reaktionsgemisch eine Temperatur von 18o° erreicht hatte, begann die Zersetzung des Hydrazons. Der dabei abdestillierende Kohlenwasserstoff wurde in Äther aufgenommen, über Natriumsulfat getrocknet und zweimal fraktioniert destilliert.
Sdp.$_{760}$: 126 - 128°.
Ausbeute: 1,8 g (54 % d.Th.).

Der Kohlenwasserstoff war gaschromatographisch einheitlich (2 m K-Säule, 7o°, 3o psi.).

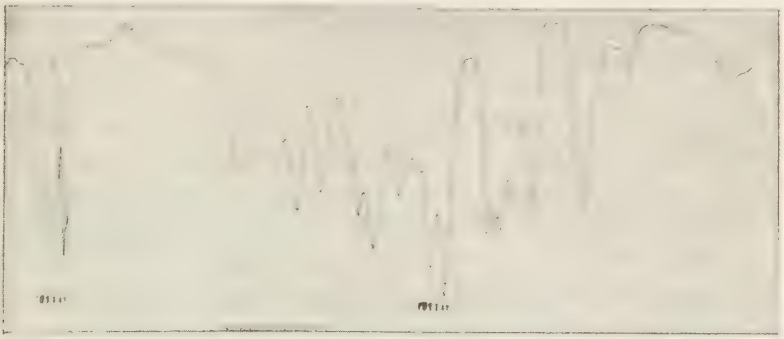
Das Infrarotspektrum zeigte in denen für den Dreiring charakteristischen Absorptionsgebieten mehrere Banden: Eine schwache Bande bei 798, eine starke bei 821 und zwei mittelstarke bei 81o bzw. 828 cm^{-1}. Eine weitere mittelstarke Bande lag bei 1oo5 und eine starke Bande bei 1o17 cm^{-1}.

. Das Methyldicyclopropylcarbinylsystem.

. Methyldicyclopropylcarbinol.

Zu einer Suspension von 12,5 g (0,52 Mol) Magnesium-
päne in 400 ccm absol. Äther wurde eine Lösung von 71 g
0,5 Mol) Methyljodid in 150 ccm absol. Äther unter Rühren
angsam zugetropft und noch 1 Stde. unter Rückfluss erhitzt.
u der so bereiteten Grignardlösung wurden unter Eiskühlung
7,5 g (0,25 Mol) Dicyclopropylketon unter Rühren zugetropft
nd noch 3 Stdn. unter Rückfluss erhitzt. Vorsichtig wurde
uf zermahlenes Eis gegossen und unter Rühren so lange
ccm. Ammoniumchloridlösung zugegeben bis alles Magnesium-
ydroxid gelöst war. Die ätherische Phase wurde abgetrennt,
ie wässrige Schicht wurde mit Kochsalz gesättigt und noch-
als ausgeäthert. Der Äther wurde nach dem Trocknen über
atriumsulfat über eine Kolonne abdestilliert und der Rück-
tand i.Vak. fraktioniert destilliert.

Erhalten wurden 25 g (83 % d.Th.) vom $Sdp._{15}$: 58 - 60°.
Der Alkohol war gaschromatographisch einheitlich und zeig-
e weder in seinem Infrarotspektrum noch in seinem chemi-
chen Verhalten (Baeyersche-Probe usw.) eine Doppelbindung
an.



Infrarotspektrum von Methydicyclopropylcarbinol

Analyse:

5,345 mg Substanz		14,875 mg CO_2	5,440 mg H_2O
$C_8H_{14}O$ (126,19)	ber:	76,14 % C	11,18 % H
	gef:	75,95 % C	11,38 % H

2. Umsetzungen von Methyldicyclopropylcarbinol.

a) mit Phosphortrichlorid.

Zu einer Lösung von 12,6 g (o,1 Mol) Methyldicyclopropylcarbinol in loo ccm absol. Äther wurden unter Rühren bei 0° 5,1 g (o,o37 Mol) Phosphortrichlorid innerhalb von 1 Stde. zugetropft. Nachdem noch 3 Stdn. bei 0° weitergerührt worden war, wurde wie bei Versuch III, 3b aufgearbeitet. Wie das Infrarotspektrum zeigte, war noch kein vollständiger Umsatz eingetreten.

b) mit Phosphorpentachlorid.

12,6 g (o,1 Mol) Methyldicyclopropylcarbinol wurden wie unter III, 3a mit Phosphorpentachlorid bei 0° umgesetzt. Nach der analogen Aufarbeitung wurden 12,5 g (86 % d.Th.) gaschromatographisch einheitliches 1-Methyl-1-Cyclopropyl-4-Chlorbuten-1 vom $Sdp._{11}$: 76 - 78° erhalten.

c) mit 3,5-Dinitrobenzoylchlorid.

1,26 g (o,o1 Mol) Methyldicyclopropylcarbinol wurden in 2 ccm Pyridin gelöst und unter Umschütteln bei Raumtemperatur 2,3 g (o,o1 Mol) 3,5-Dinitrobenzoylchlorid zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde 3 Stdn. auf dem Wasserbad erwärmt und dann unter Eiskühlung und Umschütteln lo ccm einer lo %igen Natriumbicarbonatlösung zugegeben. Das sich abscheidende Öl konnte nicht zur Kristallisation gebracht werden. Der Stickstoffnachweis nach Lassaigne war negativ. Mit Hilfe der Gaschromatographie und des Infrarotspektrums wurde das Reaktionsprodukt als 1-Methyl-1-Cyclopropyl-4-Chlorbuten-1 identifiziert.

Strukturaufklärung des Chlorids:

Analyse:

5,008 mg Substanz		12,270 mg CO_2	3,979 mg H_2O
$C_8H_{13}Cl$ (144,64)	ber:	66,43 % C	9,05 % H
	gef:	66,85 % C	8,89 % H

8,566 mg Substanz		8,372 mg AgCl	
	ber:	24,52 % Cl	gef: 24,16 % Cl

Das Chlorid zeigte die für eine Doppelbindung charakteristischen Reaktionen.

Das Infrarotspektrum zeigte die charakteristischen Banden einer trisubstituierten-Doppelbindung bei 820 und 1645 cm^{-1}. Eine Bande bei 1018 cm^{-1} zeigte den Dreiring.

d) mit Bromwasserstoffsäure.

12,6 g (0,1 Mol) Methyldicyclopropylcarbinol wurden wie bei III, 3g mit 35 g 60 %iger (0,25 Mol) Bromwasserstoffsäure umgesetzt. Erhalten wurden 18 g (95 % d.Th.) gaschromatographisch einheitliches 1-Methyl-1-Cyclopropyl-4-Brombuten-1 vom $Sdp._{11}$ 85 - 87°.

Strukturaufklärung:

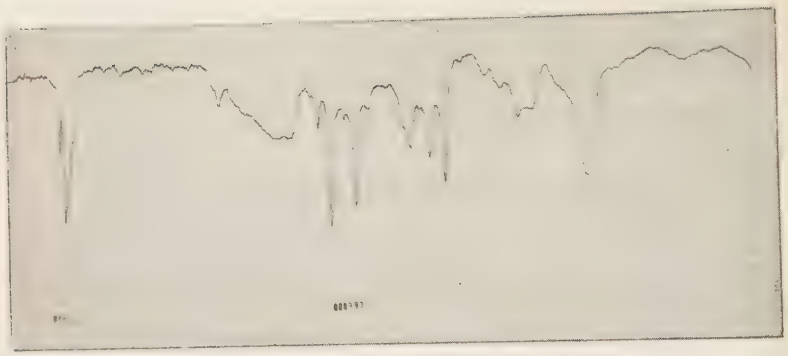
Analyse:

5,10 mg Substanz		9,515 mg CO_2	3,080 mg H_2O
$C_8H_{13}Br$ (189,10)	ber:	50,81 % C	6,92 % H
	gef:	50,86 % C	6,92 % H

9,338 mg Substanz		9,180 mg AgBr	
	ber:	42,27 % Br	gef: 41,83 % Br

Das Bromid ergab die für eine Doppelbindung charakteristischen Reaktionen.

Das Infrarotspektrum zeigte dei charakteristischen Banden einer trisubstituierten Doppelbindung bei 816 und 1660 cm^{-1}. Eine Bande bei 1015 cm^{-1} zeigte den Dreiring.



Infrarotspektrum von 1-Methyl-1-Cyclopropyl-4-Brombuten-1

Ozonolyse:

1,9 g (o,o1 Mol) 1-Methyl-1-Cyclopropyl-4-Brombuten-1 wurden in 2o ccm Methanol gelöst und bei -7o° bis zur Blaufärbung Ozon eingeleitet. Nach Entfernung des überschüssigen Ozons durch einen Sauerstoffstrom wurde das Reaktionsgemisch in eine auf -4o° gekühlte Lösung von 6 g Natriumjodid in 3,5 ccm Eisessig und 12 ccm Methanol gegeben. Das frei werdende Jod wurde mit 5o %iger Natriumthiosulfatlösung in Tetrathionat überführt. Nach dem Neutralisieren mit Natriumcarbonat und Sättigen mit Kochsalz wurde mit Äther extrahiert. Nach Verdampfen des Äthers wurde gaschromatographisch analysiert (Golay-Kapillar-Säule, 25 m Q, 1oo°, o,3 at.). Gefunden wurde Methylcyclopropylketon. Nach Destillation war das Infrarotspektrum identisch mit einer authentischen Probe.

3. Umsetzungen von 1-Methyl-1-Cyclopropyl-4-Chlor- und 4-Brombuten-1.

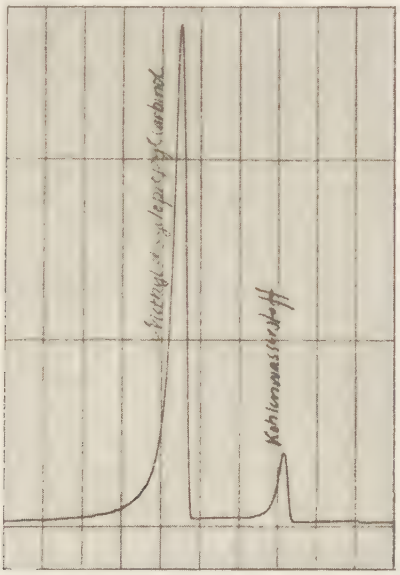
a) mit 1o %iger Kaliumcarbonatlösung.

3,6 g (o,o25 Mol) Chlorid wurden mit 7o ccm 1o %iger Kaliumcarbonatlösung (≙ o,o5 Mol Kaliumcarbonat) 3 Stdn. im Ölbad auf 11o° erhitzt. Aufgearbeitet wurde wie bei

ersuch I, 2a. Die gaschromatographische Analyse sowie as Infrarotspektrum ergaben keinen Alkohol. Neben 25 % ohlenwasserstoff wurde nur nichtumgesetztes Chlorid ge- unden.

b) mit Silberoxid.

3,8 g (o,o2 Mol) Bromid wurden wie unter I, 2b 36 Stdn. it feuchtem Silberoxid (aus 6,8 g = o,o4 Mol Silbernitrat) ugesetzt. Die gaschromatographische Analyse (Golay-Kapil- arsäule, 25 m Q, 12o°, o,3 at.) des Reaktionsproduktes 2 g) ergab 85 % Methyldicyclopropylcarbinol neben 15 % ungesättigter Kohlenwasserstoff s.Gaschromatogramm Nr. 1o).



Gaschromatogramm Nr. 1o

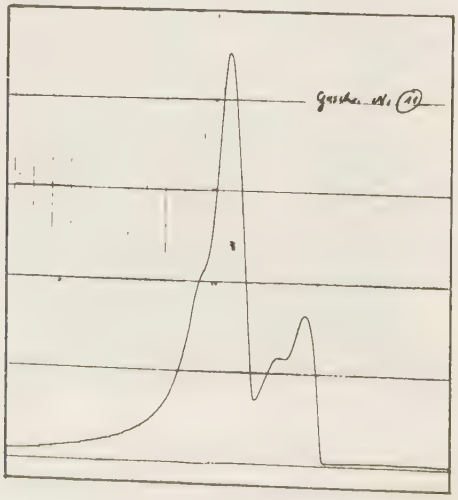
Das Reaktionsprodukt wurde destilliert und das Infrarot- ektrum aufgenommen. Dieses war identisch mit dem des thyldicyclopropylcarbinols.

Der bei Versuch a) entstandene Kohlenwasserstoff ist identisch mit dem von Versuch b). Da er ebenfalls bei der Abspaltung mit Natriumamylat das Hauptprodukt bildet, dürfte es sich um 1-Methyl-1-Cyclopropylbutadien-1,3 handeln.

c) mit Kaliumacetat.

In 3oo ccm Eisessig wurden 3o g (o,3 Mol) wasserfreies Kaliumacetat gelöst, 32,5 g (o,15 Mol) Bromid zugegeben und 12 Stdn. unter Rückfluss erhitzt (Ölbadtemperatur 15o°). Nachdem wie bei Versuch III, 13 a aufgearbeitet worden war, wurden 35 g Reaktionsprodukt vom Sdp. $_{11}$: 154 - 16o° erhalten.

Wie die gaschromatographische Analyse (Golay-Kapillarsäule, 25 m Q, 19o°, 1 at.) zeigte, bestand das Reaktionsprodukt aus 4 Substanzen mit wenig verschiedenen Retentionszeiten. S.Gaschromatogramm Nr. 11.



Gaschromatogramm Nr. 11

Das Infrarotspektrum des Reaktionsgemisches zeigte in den für den Dreiring charakteristischen Absorptionsgebieten keine Banden mehr. Eine starke Bande in dem für die Estergruppe charakteristischen Absorptionsgebiet zeigte jedoch, dass ein Acetat entstanden war.

VI. Das Tricyclopropylcarbinylsystem.

1A. Cyclopropancarbonsäure [15].

a) Trimethylenchlorhydrin.

In ca. 100 ccm auf 150 - 170° erhitztes Trimethylenglykol wurde Chlorwasserstoff eingeleitet und langsam Trimethylenglykol zugetropft. Das gebildete Trimethylenchlorhydrin destillierte dabei zusammen mit unumgesetztem Glykol und Wasser laufend aus dem Reaktionsgefäss ab.

Aus 1 kg Glykol wurden so 498 g (50 % d.Th.) Trimethylenchlorhydrin vom $Sdp._{14}$: 64 - 67° erhalten.

b) Trimethylenchlorbromid.

278,5 g (2 Mol) Trimethylenchlorhydrin wurden bei 0° zu 272 g (1 Mol) Phosphortribromid unter Rühren langsam zugetropft und noch 10 Stdn. auf dem Wasserbad erhitzt. Aus 473 g (2,5 Mol) Chlorhydrin wurden so 690 g (90 % d.Th.) Bromid vom Sdp. 140 - 142° erhalten.

c) γ-Chlorbutyronitril.

Trimethylenchlorbromid wurde im absol. Alkohol mit Kaliumcyanid umgesetzt. Aus 680 g (4,3 Mol) Trimethylenchlorbromid wurden 188 g (62 % d.Th.) γ-Chlorbutyronitril vom $Sdp._{11}$: 78 - 82° erhalten.

d) Cyclopropancarbonsäure.

γ-Chlorbutyronitril wurde mit gepulvertem Kaliumhydroxid erhitzt. Dabei findet neben Verseifung des Nitrils zur Carbonsäure Ringschluss statt. Aus 186 g (1,8 Mol) γ-Chlorbutyronitril wurden 117 g (75 % d.Th.) Cyclopropancarbonsäure vom $Sdp._{11}$: 85 - 88° erhalten.

1B. Cyclopropancarbonsäure.

a) γ-Brombutyronitril [16].

In 1 l absol. Methanol wurden 404 g (2 Mol) Trimethylendibromid gelöst und 65 g (1 Mol) Kaliumcyanid zugegeben.

as Reaktionsgemisch wurde 8 Stdn. auf 85° unter Rühren
rhitzt. Nach dem Abkühlen auf ca. 3o° wurde das ausge-
allene Kaliumbromid abgesaugt, mit warmem Methanol ge-
aschen und das Filtrat über eine Kolonne i.Vak. frak-
ioniert destilliert. Es wurden drei Fraktionen erhalten:

1. 17o g Trimethylendibromid Sdp.$_{12}$: 66-68°
2. 72 g γ-Brombutyronitril Sdp.$_{12}$: 95-97°
3. 3 g Trimethylendicyanid Sdp.$_{12}$: 142-146°.

b) Cyclopropancarbonsäure.

γ-Brombutyronitril wurde analog γ-Chlorbutyronitril
vgl. Versuch 1A, d) zu Cyclopropancarbonsäure umgesetzt.
us 148 g (1 Mol) γ-Brombutyronitril wurden 72,5 g (84 %
.Th.) Cyclopropancarbonsäure vom Sdp.$_{11}$: 85 - 88° erhalten.

C. Cyclopropancarbonsäure.

a) 4-Chlorbuttersäuremethylester [72].

52 g (o,5 Mol) γ-Chlorbutyronitril wurden in 3oo ccm
ethanol gelöst und bei Raumtemperatur unter Rühren bis
ur Sättigung Chlorwasserstoff eingeleitet. Nachdem das
eaktionsgemisch 3 Stdn. bei Raumtemperatur zweimal mit
e 2oo ccm Äther extrahiert. Die ätherische Lösung wurde
it Natriumcarbonatlösung gewaschen, über Natriumsul-
at getrocknet und der Äther bei Normaldruck über eine
olonne abdestilliert. Der Rückstand wurde i.Vak. frak-
ioniert destilliert.
dp.$_{13}$: 59 - 6o°.
usbeute: 53,5 g (77 % d.Th.).

172 g (2 Mol) γ-Butyrolacton wurden in 32o g (1o Mol)
osol. Methanol gelöst und bei Zimmertemperatur 3 Stdn.
rockener Chlorwasserstoff eingeleitet. Nach dem Stehen-
ssen über Nacht wurde in 3 l Eiswasser gegossen und wie
uvor aufgearbeitet. Erhalten wurden 2oo g (74 % d.Th.)
-Chlor-Buttersäure-Methylester.

---

2) Vgl. Beilstein, H2, S. 278.

b) Cyclopropancarbonsäure.

45 g (o,33 Mol) 4-Chlor-Buttersäure-Methylester wurden in einem 1 l Dreihalskolben mit 5o g (1,25 Mol) gepulvertem Natriumhydroxid gut gemischt, unter Rühren langsam auf 7o° erwärmt und wie bei Versuch VI, 1Bb aufgearbeitet. Erhalten wurden 5,7 g (2o % d.Th.) Cyclopropancarbonsäure.

27,2 g (o,2 Mol) 4-Chlor-Buttersäure-Methylester wurden innerhalb einer Stde. zu einer gerührten Suspension von 9,6 g (o,4 Mol) Natriumhydrid in 2oo ccm siedendem absol. Benzol zugetropft. Nachdem noch 12 Stdn. unter Rückfluss erhitzt worden war, wurden bei Eiskühlung vorsichtig 2o ccm Wasser zugetropft und dann auf einmal eine Lösung von 14 g (o,25 Mol) Kaliumhydroxid in 15o ccm Methanol zugegeben. Es wurde 6 Stdn. unter Rückfluss erhitzt, auf 0° gekühlt und mit eiskalter 2 n Schwefelsäure angesäuert. Die organische Schicht wurde abgetrennt, über Natriumsulfat getrocknet und das Benzol i.Vak. über eine Kolonne abdestilliert. Erhalten wurden 3,6 g (21 % d.Th.) Cyclopropancarbonsäure.

Die Identifizierung der Cyclopropancarbonsäure erfolgte bei allen Versuchen durch Vergleich des Infrarotspektrums mit dem einer authentischen Probe.

2.Cyclopropylbromid [73].

In 3oo ccm trockenem Tetrachloräthan wurden 82 g (o,38 Mol) rotes Quecksilberoxid aufgeschlämmt und 43 g (o,5 Mol) Cyclopropancarbonsäure dazugegeben. Bei 8o° und absoluter Dunkelheit wurde innerhalb von 2 Stdn. 8o g (o,5 Mol) Brom zugetropft und noch 1 Stde. bei dieser Temperatur gerührt. Bei ca. 3o° wurde das ausgefallene Quecksilberbromid abfiltriert und mit Tetrachloräthan gewaschen. Das Filtrat wurde über Natriumsulfat getrocknet über eine 5o ccm lange

---

73) Vgl. St.J.Christal u.W.C.Firth jr., J.org.Chem. 26,28o (1961).

Kolonne mit Kühlfinger destilliert. Die Fraktion bis 80° wurde erneut destilliert. Es wurden 61 g (50 % d.Th.) gaschromatographisch einheitliches Cyclopropylbromid vom Sdp. 69 - 71° erhalten.

3. Umsetzungen von Cyclopropylbromid.

a) mit Triphenylphosphin.

26 g (0,1 Mol) Triphenylphosphin wurden in 20 ccm Benzol gelöst und 13,3 g (0,11 Mol) Cyclopropylbromid zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde 100 Stdn. unter Rückfluss erhitzt. Eine Salzbildung konnte nicht festgestellt werden.

Bei einem weiteren Versuch wurde das Reaktionsgemisch in einer Ampulle 100 Stdn. auf 100° erhitzt. Es trat ebenfalls keine Salzbildung ein.

b) mit Dicyclopropylketon.

24,2 g (0,2 Mol) Cyclopropylbromid wurden unter Rühren zu 5 g (0,21 Mol) Magnesium in 150 ccm Äther und etwas Jod zugetropft. Um die Reaktion in Gang zu bringen wurde zunächst 1 ccm Bromid auf einmal zugegeben, mit warmem Wasser zu sanftem Sieden erhitzt und das restliche Bromid so zugetropft, dass der Äther ständig schwach siedete. Anschliessend wurde noch 1 Stde. unter Rückfluss erwärmt. Dann wurde unter Eiskühlung innerhalb 1/2 Stde. 11g (0,1 Mol) Dicyclopropylketon zugetropft und 1 Stde. unter Rückfluss gekocht. Die Aufarbeitung erfolgte wie bei Versuch V 1. Gewonnen wurden 10,0 g (66 % d.Th.) gaschromatographisch einheitliches Tricyclopropylcarbinol vom Sdp.$_{14}$: 91 - 92° (Golay-Kapillarsäule 25 m Q, 120°, 0,3 at.).

4. Umsetzungen von Tricyclopropylcarbinol.

a) mit Phosphorpentachlorid.

5,5 g (0,02 Mol) Phosphorpentachlorid wurden mit 30 ccm Petroläther (Sdp. 30 - 50°) übergossen. Unter Rühren wurde

bei 0^{o} innerhalb 15 Minuten 5 g (o,o2 Mol) Tricyclopropylcarbinol zugetropft und weitere 2 Stdn. gerührt. Es wurde wie bei Versuch II,2 aufgearbeitet. Erhalten wurden 2,8 g (82 % d.Th.) gaschromatographisch einheitliches 1,1-Dicyclopropyl-4-Chlor-buten-1 vom Sdp.$_{11}$: 118 - 121^{o} (2m Siliconsäule, $16o^{o}$, 5o psi.).

Analyse:

4,747 mg Substanz		12,182 mg CO_2	3,667 mg H_2O
$C_{1o}H_{15}Cl$ (17o,68)	ber:	7o,36 % C	8,85 % H
	gef:	7o,o2 % C	8,65 % H

9,64 mg Substanz 8,541 mg AgCl

ber: 2o,79 % Cl gef: 2o,99 % Cl

Das Chlorid ergab die für eine Doppelbindung charakteristischen Reaktionen.

Das Infrarotspektrum zeigte die für eine trisubstituierte Doppelbindung charakteristischen Banden bei 815 bzw. 83o und 1649 cm^{-1}. Eine Bande bei 1o18 cm^{-1} zeigte die Dreiringe.

b) mit Bromwasserstoffsäure.

Zu 4,5 g (o,o3 Mol) Tricyclopropylcarbinol wurden bei 0^{o} 1o,5 g 6o %ige Bromwasserstoffsäure innerhalb von 1o Minuten zugetropft. Nach weiteren 3o Minuten wurde wie bei Versuch III, 3g aufgearbeitet. Erhalten wurden 6 g (93 % d.Th.) gaschromatographisch einheitliches 1,1-Dicyclopropyl-4-Brom-buten-1 (2 m Siliconsäule, $16o^{o}$, 6o psi.).
Sdp.$_{11}$: 131 - 134^{o}.

c) Strukturaufklärung:

Analyse:

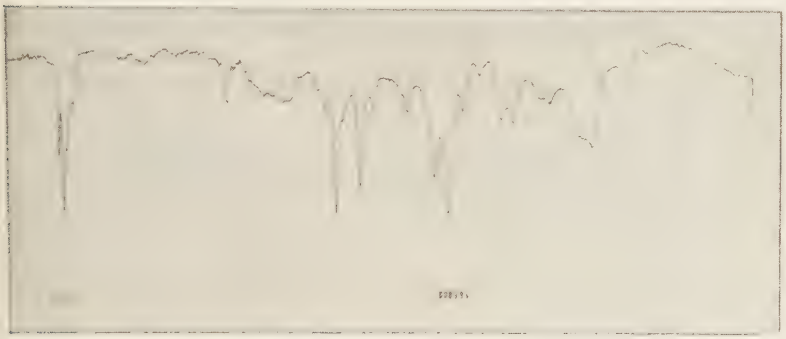
5,oo9 mg Substanz		1o,192 mg CO_2	3,o68 mg H_2O
$C_{1o}H_{15}Br$ (215,13)	ber:	55,83 % C	7,o2 % H
	gef:	55,54 % C	6,86 % H

7,893 mg Substanz 6,961 mg AgBr

ber: 37,1[illegible] Br gef: 37,[illegible] Br

Das Bromid ergab die für eine Doppelbindung charakteristischen Reaktionen.

Das Infrarotspektrum zeigte die für eine trisubstituierte Doppelbindung charakteristischen Banden bei 818 und 1649 cm^{-1}. Eine Bande bei 1020 cm^{-1} zeigte die Dreiringe.



Infrarotspektrum von 1,1-Dicyclopropyl-4-Brombuten-1

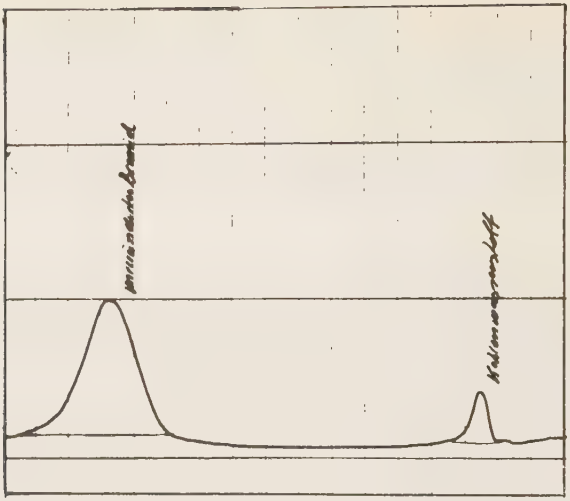
Ozonolyse:

2,15 g (0,01 Mol) 1,1-Dicyclopropyl-4-Brom-buten-1 wurden wie bei Versuch V, 2c ozonisiert. Das Gaschromatogramm (Golay-Kapillarsäule 25 m Q, 100°, 0,3 at.) zeigte Dicyclopropylketon. Nach der Destillation war das Infrarotspektrum identisch mit dem einer authentischen Probe.

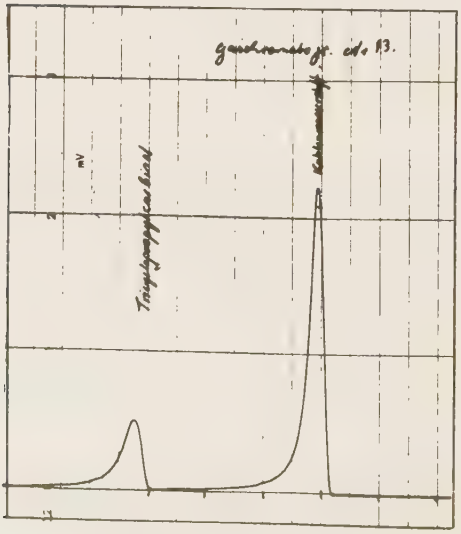
5. Umsetzungen von 1,1-Dicyclopropyl-4-Brom-buten-1.

a) mit 10 %iger Kaliumcarbonatlösung.

2,7 g (0,0125 Mol) Bromid wurden mit 35 ccm 10 %iger Kaliumcarbonatlösung 3 Stdn. auf 110° erhitzt und wie bei Versuch I, 2a aufgearbeitet. Die gaschromatographische Analyse ergab neben 85 % nichtumgesetztem Bromid nur Kohlenwasserstoff (2 m Siliconsäule, 150°, 60 psi.). S. Gaschromatogramm Nr. 12.



Gaschromatogramm Nr. 12



Gaschromatogramm Nr. 13

b) mit Silberoxid.

1,6 g (o,o75 Mol) Bromid wurden wie bei I, 2b 36 Stdn. mit o,o15 Mol Silberoxid umgesetzt. Die gaschromatographische Analyse ergab 35 % Tricyclopropylcarbinol und 65 % Kohlenwasserstoff (Golay-Kapillarsäule 25 m Q, 130°, o,3 at.). S. Gaschromatogramm Nr. 13.

Das Infrarotspektrum zeigte alle für das Tricyclopropylcarbinol charakteristischen Banden.

Der bei Versuch a) entstandene Kohlenwasserstoff ist identisch mit dem von Versuch b). Da er ebenfalls bei der Abspaltung mit Natriumamylat das Hauptprodukt bildet, dürfte es sich um 1,1-Dicyclopropylbutadien handeln.

VII. Darstellung von 1-Phenyl-4-Brom-buten-1.

1. Triphenyl ω -Brompropylphosphoniumbromid.

131 g (o,5 Mol) Triphenylphosphin wurden in 1oo ccm Benzol gelöst und 1o5 g (o,52 Mol) Trimethylendibromid zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde 1oo Stdn. auf 12o° erhitzt. Der ausgefallene Kristallbrei wurde nach dem Erkalten abgesaugt und mehrmals mit kaltem Benzol gewaschen. Nachdem das Salz zwei Tage im Vakuumtrockenschrank bei 8o° getrocknet worden war, wurde es weiter verwendet. Schmp.: 225 - 229°. Ausbeute: 227 g (97 % d.Th.).

Zur Reinigung wurde eine kleine Probe aus einem Chloroform- Acetongemisch umkristallisiert. Schmp.: 229 - 231°.

Analyse:

4,735 mg Substanz		9,52o mg CO_2	1,91o mg H_2O
$C_{22}H_{21}Br_2P$ (464,19)	ber:	54,34 % C	4,56 % H
	gef:	54,87 % C	4,52 % H
9,947 mg Substanz		7,956 mg AgBr	
	ber:	34,43 % Br	gef: 34,o4 % Br
9,247 mg Substanz		42,29o mg Am.Phosph.Mol.	
	ber:	6,67 % P	gef: 6,64 % P

2. 1-Phenyl-4-Brom-buten-1.

118 g (o,254 Mol) Triphenyl-Brom-Propylphosphoniumbromid wurden in 1 l absol. Äthanol nahezu gelöst und eine aus 5,6 g (o,25 Mol) Natrium und 2oo ccm absol. Äthanol bereitet Äthylatlösung hinzugegeben. Die Lösung färbte sich tiefgelb. Es wurde eine Lösung von 25,6 g (o,25 Mol) frisch destilliertem Benzaldehyd in 1oo ccm absol. Äthanol unter Umschütteln zugegeben und unter Stickstoff 12o Stdn. aufbewahrt. Nach dieser Zeit war die Lösung nahezu neutral geworden. Es waren 2o g (8o % d.Th.) Natriumbromid ausgefallen. Nach dem Filtrieren wurde der Alkohol i.Vak. über eine Kolonne abdestilliert. Der Rückstand wurde dreimal mit je

200 ccm Petroläther (30 - 50°) extrahiert. Die petrolätherische Schicht wurde mehrmals mit Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und i.Vak. eingeengt. Beim Stehenlassen im Eisschrank kristallisierten ca. 15 g Triphenylphosphinoxid (Schmp.: 155°) aus, das durch Filtrieren entfernt wurde. Der Rückstand wurde fraktioniert destilliert.

Das Infrarotspektrum war identisch mit dem aus Phenylcyclopropylcarbinol und Bromwasserstoffsäure erhaltenen Bromid[36].

Trotz zahlreicher Variationen der Versuchsbedingungen konnten maximal nur 6 g (11 % d.Th.) 1-Phenyl-4-Brom-buten-1 erhalten werden.

Aus Umsetzungen von Triphenyl-ω-Brompropylphosphoniumbromid mit Aceton, Methylcyclopropylketon und Dicyclopropylketon konnten die entsprechenden ungesättigten Bromide nicht isoliert werden. Versuche mit Hilfe der Wittig-Reaktion[41] aus Dicyclopropylketon und Triphenylmethylphosphoniumjodid (aus Triphenylphosphin und Methyljodid in Äther) 1,1-Dicyclopropyläthylen darzustellen und aus Dicyclopropylketon und Triphenylalylphosphoniumbromid (durch Erhitzen von Triphenylphosphin und Allylbromid in benzolischer Lösung[74]). 1,1-Dicyclopropylbutadien zu synthetisieren brachten wenig Erfolg. Im ersten Fall wurde nach der Aufarbeitung nahezu quantitativ Dicyclopropylketon zurückgewonnen. Aus Dicyclopropylketon und dem aus Triphenylallylphosphoniumbromid mit Natriumäthylat erzeugten Ylen konnte neben unumgesetztem Keton nur Polymerisat erhalten werden. Da in beiden Fällen nur ein Versuch durchgeführt wurde, besteht die Möglichkeit bei Variation der Versuchsbedingungen die gewünschten Reaktionsprodukte zu erhalten.

---

74) G.Wittig u.U.Schöllkopf, Chem.Ber.87, 1318 (1954).

Zweiter Teil

Umsetzungen kleiner Kohlenstoffringe mit Fluorwasserstoff

I. Ausführung der Reaktionen.

Die Umsetzungen wurden jeweils in einer Monelapparatur ausgeführt. Die Ausgangssubstanz wurde in dem betreffenden Lösungsmittel gelöst vorgegeben und unter intensivem Rühren kondensierter Fluorwasserstoff aus einem mit Kühlmantel versehenen Moneltrichter zugetropft. Nach der gewünschten Reaktionsdauer wurde die Reaktionslösung in Eiswasser gegeben, zweimal mit Wasser und zweimal mit 10 %iger Natriumcarbonatlösung gewaschen und über geglühtem Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde i.Vak. bei Zimmertemperatur abdestilliert.

Für den qualitativen Fluornachweis wurden 200 - 300 mg des Reaktionsproduktes in der Wurtzschmidt-Bombe mit Natriumperoxid und einigen Tropfen Äthylenglykol verbrannt. Zu der filtrierten, stark essigsauren Reaktionslösung wurden 1-2 Spatelspitzen Lanthannitrat gegeben. Ein eventuell auftretender Niederschlag von Lanthanfluorid zeigte Fluor an.

Die Ausführung der quantitativen Fluorbestimmungen übernahm das Mikroanalytische Laboratorium Alfred Bernhardt in Mühlheim (Ruhr).

II. Die Hydrofluorierung von Dreiringen mit einer Carbonylgruppe in α-Stellung.

1. Cyclopropylketone.

a) Cyclocamphanon.

Cyclocamphanon reagierte nicht mit Fluorwasserstoff[7]. Auch unter extremen Bedingungen (1o-facher Fluorwasserstoffüberschuss, 1oo Stdn. Reaktionszeit bei 1oo° im Autoklaven) gelang es nicht den Dreiring zu spalten.

b) Cyclopropylmethylketon.

Ansatz Nr.	Keton	Fluorwasserstoff	Temp.	Reakt. Zeit in Stdn.	Lösungsm. ccm PÄ Sdp.3o-5o°	Umsetzungsprodukt
1.	4,25g(o,o25 Mol)	3g (o,15Mol)	15°	8	6o	-
2.	" "	" "	"	24	"	-
3.	" "	6g (o,3 Mol)	"	7o	"	-und fluorfreies Polymerisat.

c) Dicyclopropylketon.

Ansatz Nr.	Keton	Fluorwasserstoff	Temp.	Reakt. Zeit in Stdn.	Lösungsm. ccm PÄ Sdp.3o-5o°	Umsetzungsprodukt
1.	11g (o,1 Mol)	12g (o,6 Mol)	1o°	3o	1oo	-
2.	" "	" "	"	5o	"	-und fluorfreies Polymerisat.
3.	" "	" "	"	8o	"	-
4.	" "	8 g (o,4 Mol)	0°	6	"	-

Bei Ansatz Nr.4 konnten 9,88 g (9o % d.Th.) unverändertes Ausgangsketon zurückgewonnen werden.

d) 2-Methyldicyclopropylketon.

Da eine Methylgruppe die Öffnung des Dreiringes mit Fluorwasserstoff erleichtert (s.S63) wurde auch das 2-Methyldicyclopropylketon mit Fluorwasserstoff zur Reaktion gebracht.

Ansatz Nr.	Keton	Fluorwasserstoff	Temp.	Reakt. Zeit i.Stdn.	Lösungsm. ccm Methylenchlorid	Umsetzungsprodukt
1.	3,7g(o,o3 Mol)	6g (o,3 Mol)	0°	4	1oo	-
2.	" "	" "	15°	8	"	-

2. Cyclopropancarbonsäuren und ihre Derivate.

a) Tricyclensäure, -chlorid und -methylester reagieren nicht mit Fluorwasserstoff[7].

b) Cyclopropancarbonsäure.

Ansatz Nr.	Keton	Fluorwasserstoff	Temp.	Reakt. Zeit in Stdn.	Lösungsm. ccm PÄ Sdp.3o-5o°	Umsetzungsprodukt
1.	8,6g (o,1 Mol)	8g (o,4 Mol)	15°	8	8o	-
2.	" "	" "	"	2o	"	-
3.	" "	12g(o,6 Mol)	"	1oo	12o	-und fluorfreies Polymerisat.

c) Cyclopropandicarbonsäuredimethylester (Isomerengemisch).

Ansatz Nr.	Keton	Fluorwasserstoff	Temp.	Reakt. Zeit in Stdn.	Lösungsm. ccm PÄ Sdp.3o-5o°	Umsetzungsprodukt
1.	15,8g(o,1 Mol)	8g (o,4 Mol)	0°	8	15o	-
2.	" "	" "	"	24	"	-

III. Die Hydrofluorierung von Cyclopropylcarbinolen und Cyclopropylcarbinyläthern.

A. Primäre Alkohole.

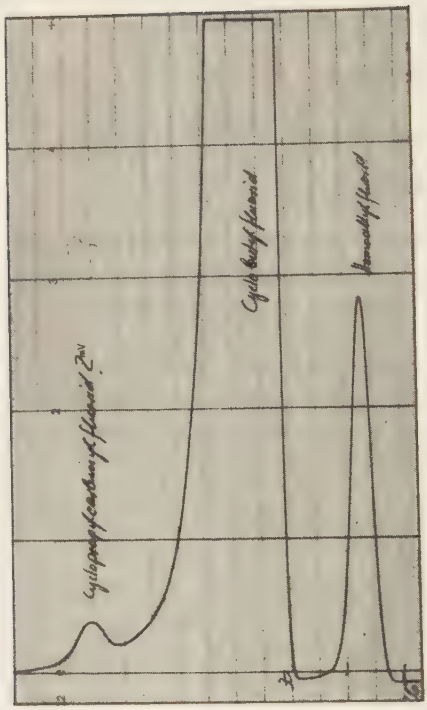
1. Tricyclol und Tricyclylmethyläther [7].

2. Cyclopropylcarbinol.

a) Cyclopropylcarbinol wurde unter den verschiedensten Bedingungen mit Fluorwasserstoff zur Reaktion gebracht (s. Tabelle S.180).

Wie die gaschromatographische Analyse (10 m K-Säule, 40°, 0,8 at.) jedoch zeigte, konnte die Zusammensetzung des erhaltenen Fluoridgemisches kaum verändert werden (s.Gaschromatogramm Nr. 14 von Ansatz Nr. 14.).

Stets entstand zu über 95 % Cyclobutylfluorid, 1-3 % 4-Fluorbuten-1, eine Spur eines dritten Fluorids, vermutlich Cyclopropylcarbinylfluorid und bei Ansatz Nr. 12 und 16 noch 1 % eines weiteren Fluorids: Das Additionsprodukt von Fluorwasserstoff an 4-Fluorbuten-1 (s.S.182).



Gaschromatogramm Nr. 14

b) Strukturaufklärung der Fluoride und ihre präparative Darstellung.

Cyclobutylfluorid und 4-Fluorbuten-1 wurden mit Hilfe der präparativen Gaschromatographie (Bedingungen wie zuvor) getrennt und ihre Infrarotspektren aufgenommen. Cyclobutylfluorid zeigte in seinem Spektrum keine Doppelbindung- und Dreiringfrequenzen, dafür die für den Vierring charakteristische Bande bei 908 cm^{-1}

Infrarotspektrum von Cyclobutylfluorid

Das Spektrum von 4-Fluorbuten-1 war identisch mit dem einer authentischen Probe (s.S.178).

Für die präparative Darstellung von Cyclobutylfluorid eignen sich am besten die Bedingungen von Ansatz Nr. 13 (s.Tabelle S.180).

Nach dem Trocknen des Tetrachlorkohlenstoffs im Eisschrank über frisch geglühtem Natriumsulfat wurde das Cyclobutylfluorid über zwei Vigereux-Kolonnen (von zusammen 1 m Länge) mit Kühlfinger aus dem Reaktionsgemisch herausdestilliert und in einer auf -70° gekühlten Vorlage aufgefangen. Nach einer weiteren fraktionierten Destillation wurde gaschromatographisch praktisch reines, leicht flüchtiges Cyclobutylfluorid erhalten.
Sdp.: 33 - 35°.
Durchschnittliche Ausbeute: 1,5 g (10 % d.Th.).

Analyse:[+]

3,333 mg Substanz		7,87 mg CO_2	2,83 mg H_2O
C_4H_7F (74,10)	ber:	64,83 % C	9,52 % H
	gef:	64,44 % C	9,50 % H

Das Fluorid gab keine positive Baeyersche Probe und reagierte nicht mit Bromwasser.

c) 4-Fluorbuten-1

Zu einer Suspension von 2o g (o,33 Mol) i.Vak.-Trockenschrank frisch getrocknetem Kaliumfluorid in loo ccm Diäthylenglykol wurden bei einer Ölbadtemperatur von 14o° unter starkem Rühren innerhalb von 4 Stdn. 22,5 g (o,166 Mol) reines Homoallylbromid zugetropft. Das entstehende Fluorid wurde während der Reaktion laufend über eine Kolonne aus dem Reaktionsgemisch in eine auf -7o° gekühlte Vorlage destillert. Das Reaktionsprodukt wurde dann über Nacht im Eisschrank über trockenem Kaliumfluorid und Natriumsulfat aufbewahrt. Nach erneuter fraktionierter Destillation wurden 3,7 g (3o % d.Th. gaschromatographisch einheitliches Homoallylfluorid vom Sdp. 29 - 31° erhalten.

Analyse:+

4,895 mg Substanz		11,58 mg CO_2	4,11 mg H_2O
C_4H_7F (74,1o)	ber:	64,83 % C	9,52 % H
	gef:	64,56 % C	9,4o % H

Das Infrarotspektrum zeigte die für eine monosubstituierte Doppelbindung charakteristischen Banden bei 92o, 995, 1415, 1645, 3o25 und 3o85 cm^{-1}.

+ Cyclobutylfluorid und 4-Fluorbuten-1 sind extrem flüchtig. Ihre C-H-Gehalte konnten nur mit einer speziellen Arbeitsweise erfasst werden. Bei den Fluorbestimmungen hingegen liegen die methodischen Verhältnisse in Bezug auf die starke Flüchtigkeit von Substanzen ungünstiger, so dass im Falle der beiden Fluoride nur rund 5o % des berechneten Fluorgehaltes gefunden wurde.

Infrarotspektrum von 4-Fluorbuten-1

Das Fluorid gab weiterhin die für eine Doppelbindung charakteristischen Reaktionen (baeyersche-Probe, Bromwasserentfärbung, intensive Gelbfärbung mit Tetranitromethan).

Die gaschromatographische Analyse des Rohproduktes (lo m K-Säule, 4o°, o,8 at.) zeigte, dass beim Austausch von Brom gegen Fluor noch Butadien entstand. (Identifizierung wie auf Seite lo6).

d) Tabelle der Umsetzungen von Cyclopropylcarbinol mit Fluorwasserstoff.

Ansatz Nr.	Alkohol	Fluorwasserstoff	Zusatz	Temp.	Reakt. Zeit in Stdn.	Lösungsm. in ccm PÄ Sdp.3o-5o°	Fluoridgemisch
1.	7,2g (o,1Mol)	4g (o,2 Mol)	-	0°	2,5	loo	98% Cyclobutylfl. u.2% 4-Fluorbuten-1
2.	" "	" "	-	"	8	8o	Cyclobutylfl. u. 2-3% 4-Fluorbuten-1
3.	" "	" "	-	-7o°	9	loo	-
4.	" "	" "	1g SbF_3	0°	3	"	Cyclobutylfl. u. 2-3% 4-Fluorbuten-1
5.	" "	6g (o,3 Mol)	-	-7o°	9	"	-
6.	" "	4g (o,2 Mol)	1ccm BF_3	0°	2	"	Cyclobutylfl. u. 2-3% 4-Fluorbuten-1
7.	" "	8g (o,4 Mol)	-	-7o°	8	"	-
						Lösungsm. i.ccm PÄ Sdp.loo-12o°	
8.	14,4g(o,2Mol)	8g (o,4 Mol)	-	0°	3,5	15o	Cyclobutylfl. u. 2 % 4-Fluorbuten-1
9.	" "	" "	-	-15°	2	"	"
lo.	" "	" "	-	-4o°	14	"	Cyclobutylfl. u. o,5 % 4-Fluorbuten-1
11.	7,2g (o,1 Mol)	4g (o,2 Mol)	1ccm BF_3	0°	2	5o	Cyclobutylfl. u. 3% 4-Fluorbuten-1
12.	" "	6g (o,3 Mol)	-	-1o°	8	"	Cyclobutylfl. u. 3 % 4-Fluorbuten-1 u. 2 % Difluorid

Ansatz Nr.	Alkohol	Fluorwasserstoff	Zusatz	Temp.	Reakt. Zeit in Stdn.	Lösungsm. i. ccm CCl_4	Fluoridgemisch
13.	14,4g (o,2 Mol)	8g (o,4 Mol)	-	-15^{o}	3	15o	Cyclobutylfl. u. 2% 4-Fluorbuten-1
14.	" "	" "	-	0^{o}	"	"	Cyclobutylfl. u. 2-3% 4-Fluorbuten-1
15.	7,2g (o,1 Mol)	4g (o,2 Mol)	1ccm BF_3	"	"	1oo	Cyclobutylfl. u. 3% 4-Fluorbuten-1
16.	" "	6g (o,3 Mol)	-	"	"	"	Cyclobutylfl. u. 2-3% 4-Fluorbuten-1 u. 1% Difluorid

Umsetzungen von Cyclopropylcarbinylmethyläther mit Fluorwasserstoff.

Ansatz Nr.	Äther	Fluorwasserstoff	Temp.	Reakt. Zeit in Stdn.	Lösungsm.	Fluoridgemisch
1.	8,6 g (o,1 Mol)	4g (o,2 Mol)	0^{o}	6	15o ccm PÄ $_{o}$ Sdp. 3o-5o	98% Cyclobutylf.u. 2% 4-Fluorbuten-1
2.	" "	6g (o,3 Mol)	"	1o	1oo ccm CCl_4	"

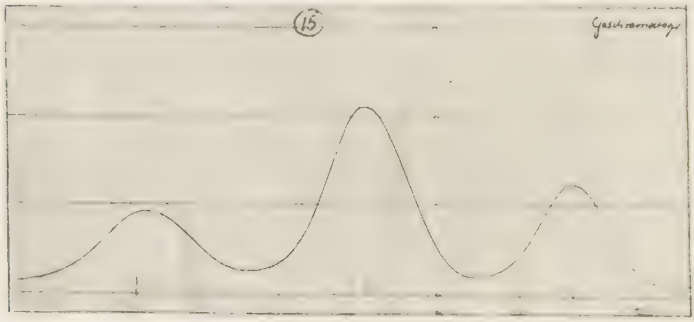
e) Addition von Fluorwasserstoff an 4-Fluorbuten-1.

3,7 g (o,o5 Mol) 4-Fluorbuten-1 wurden in 1oo ccm Tetrachlorkohlenstoff gelöst und bei 0° 6 Stdn. mit 2 g (o,1 Mol) Fluorwasserstoff umgesetzt und wie üblich aufgearbeitet. Die gaschromatographische Analyse ergab neben ca. 4o % unumgesetztem 4-Fluorbuten-1 ca. 1o % Butadien und ein Fluorid das identisch war mit dem unbekannten Fluorid aus Ansatz Nr. 12 und Nr. 16 (s.S. 18o). Danach handelt es sich um das Additionsprodukt von Fluorwasserstoff an 4-Fluorbuten-1.

f) Weitere Reaktionsprodukte der Umsetzung von Cyclopropylcarbinol mit Fluorwasserstoff.

Wie die gaschromatographische Analyse (1o m K-Säule, 4o° o,8 at.) zeigte, bestand das Reaktionsprodukt neben den Fluoriden stets aus ca. 1o - 2o % Butadien (eine genaue Prozentzahl kann nicht angegeben werden, da Butadien während der Reaktion bzw. der Aufarbeitung entweicht). Die Identifizierung von Butadien erfolgte wie auf Seite 1o6.

Weiterhin bestand das Reaktionsprodukt noch aus 3 Substanzen (insgesamt 6o % des Rohproduktes) deren Verhältnis durch die Reaktionsbedingungen wesentlich beeinflusst werden konnte.



Gaschromatogramm Nr. 15

Die drei Komponenten wurden mit Hilfe der präperativen Gaschromatographie (4 m K-Säule, 100°, 1,5 at.) getrennt und ihre Infrarotspektren aufgenommen. In allen drei Spektren waren die Frequenzen der Hydroxylgruppe verschwunden, dafür fanden sich stets Banden in den für einen Äther, Dreiring und in zwei Fällen auch für einen Vierring charakteristischen Absorptionsgebieten.

Die Vermutung, dass es sich bei den drei Äthern um Dicyclopropylcarbinyläther, Cyclopropylcarbinyl- cyclobutyläther und Dicyclobutyläther handeln könnte, wurde durch die Elementaranalyse des Äthergemisches erhärtet. Dazu wurde der Rückstand der Cyclobutylfluoridsynthese destilliert. Aus Ansatz Nr. 13 wurden so 7,5 g Äthergemisch vom Sdp. 110 - 130° erhalten.

Analyse des Äthergemisches:

4,940 mg Substanz		13,756 mg CO_2	4,860 mg H_2O
$C_8H_{14}O$ (126,19)	ber:	76,14 % C	11,18 % H
	gef:	76,00 % C	11,02 % H

Versuche Cyclopropylcarbinyl-Homoallyläther aus dem Alkoholat von Cyclopropylcarbinol und Homoallylbromid darzustellen ergaben bei verschiedenen Reaktionsbedingungen zum grössten Teil Butadien (Identifizierung s.S.106). Ein einheitlicher Äther konnte in keinem Falle erhalten werden.

3. Cyclopropylcarbinylmethyläther.

21,6 g (0,3 Mol) Cyclopropylcarbinol wurden in 500 ccm absol. Äther gelöst, 1,5 ccm Bortrifluoridätherat zugegeben, unter Eiskühlung und starkem Rühren 1 l einer ätherischen Diazomethanlösung (≙ 0,5 - 0,6 Mol Diazomethan) innerhalb von 6 Stdn. zugetropft und wie bei Versuch III, 14c (erster Teil) aufgearbeitet. Sdp.: 62 - 64°.

Analyse:

4,126 mg Substanz		10,505 mg CO_2	4,280 mg H_2O
$C_5H_{10}O$ (86,13)	ber:	69,72 % C	11,70 % H
	gef:	69,46 % C	11,61 % H

b) Bei einem weiteren Versuch wurden nach der Zugabe der Diazomethanlösung zwei Tage bei Raumtemperatur stehengelassen und dann wie zuvor aufgearbeitet. Die Ausbeute betrug 9,4 g (36 % d.Th.).

c) Die Vermutung, dass Bortrifluorid in Gegenwart von Luftfeuchtigkeit Cyclopropylcarbinylmethyläther teilweise wieder zu spalten vermag, konnte durch folgenden Versuch bestätigt werden:

Eine Lösung von 2 g Cyclopropylcarbinylmethyläther in 5o ccm feuchtem Äther wurde mit o,5 ccm Bortrifluoridätherat versetzt und in einem verschlossenem Kolben 48 Stdn. bei Raumtemperatur aufbewahrt. Das Reaktionsgefäss wurde vor dem Öffnen auf -15° gekühlt, mit Sodalösung und Eiswasser gewaschen und über frisch geglühtem Natriumsulfat im Eisschrank getrocknet. Mit Hilfe der gaschromatographischen Analyse (1o m K-Säule, 4o°, o,8 at.) konnte eine Reihe von Kohlenwasserstoffen nachgewiesen werden.

Wie diese Versuche zeigten, empfiehlt es sich bei der Darstellung von Cyclopropylcarbinylmethyläthern möglichst rasch nach der Zugabe der Diazomethanlösung aufzuarbeiten.

d) Umsetzungen von Cyclopropylcarbinylmethyläther mit Fluorwasserstoff (s. Tabelle S. 181).

Das Fluoridgemisch wurde mit Hilfe der präparativen Gaschromatographie (1o m K-Säule, 4o°, o,8 at.) getrennt und die Infrarotspektren aufgenommen. Sie waren identisch mit denen von authentischen Proben. Neben den Fluoriden bestand das Reaktionsgemisch noch aus unumgesetztem Äther (bei Ansatz Nr. 1 ca. 2o % , bei Ansatz Nr. 2 ca. 15 %), Methanol und anderen nichtidentifizierten Produkten. Bei Ansatz Nr. 2 wurde das Reaktionsgemisch vorsichtig mit festem Natriumbicarbonat neutralisiert. Die gaschromatographische Analyse (Bedingungen wie zuvor) zeigte Methanol.

B. Sekundäre Alkohole.

1. Cyclocamphanol [7].

Ansatz Nr.	Cyclocamphanol	Fluorwasserstoff	Temp.	Reakt. Zeit in Stdn.	Lösungsmittel	Umsetzungsprodukt
1.	15,2g (o,1 Mol)	4g (o,2 Mol)	0°	4	6o ccm PÄ (Sdp. 3o-5o°) u. 2o ccm CH_2Cl_2	ein fluoriertes Produkt I + ca. 3% Ausgangsprodukt
2.	3,8g (o,o25 Mol)	1g (o,o5 Mol)	-7o°	8	"	"
3.	" "	" "	0°	"	"	fluoriertes Produkt I 2% fluoriertes Produkt II u. 1% unumgesetztes Produkt.

In einem weiteren Ansatz wurde das Umsetzungsprodukt von Ansatz 2 nochmals in 6o ccm Petroläther (Sdp.: 3o-5o°) und 2o ccm Methylenchlorid gelöst, auf -7o° gekühlt und unter Rühren tropfenweise mit 1 g (o,o5 Mol) Fluorwasserstoff versetzt. Es wurde noch 15 Stdn. gerührt. Aufarbeitung wie üblich. Neben einer Reihe von Kohlenwasserstoffen und der Fluoriden I und II entstanden noch zwei weitere Fluoride. Für die präparative Darstellung des Fluorids I eignen sich am besten die Bedingungen von Ansatz Nr. 1. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels i.Vak. wurden gelbliche Kristalle erhalten deren Reinigung durch Sublimation i.Vak. bei 5o - 6o° oder durch wiederholtes Umkristallisieren aus wenig Petroläther (Sdp.: 3o - 5o°) erfolgte.

Erhalten wurde ein gaschromatographisch einheitliches Fluorid vom Schmp. 138 - 14o°. Ausbeute: 12 g (8o % d.Th.).

Strukturaufklärung.

Analyse:

4,o94 mg Substanz	11,64 mg CO_2	3,62 mg H_2O	1,54 ccm^n/5o $Th(NO_3)_4$	
$C_{1o}H_{15}F$ (154,24)	ber:77,87 % C	9,8o % H	12,33 % F	
	gef:77,61 % C	9,9o % H	12,73 % F	

Das Fluorid gab keine positive Baeyersche Probe, addierte weder Brom noch Wasserstoff. Nach einem Hydrierungsversuch in absol. Äthanol mit Platindioxid als Katalysator wurde unverändertes Ausgangsprodukt zurückgewonnen.

Im Infrarotspektrum waren die Frequenzen der Hydroxylgruppe verschwunden. Die charakteristischen Frequenzen des Dreiringes der Isotricyclenreihe blieben jedoch erhalten:

Das Spektrum zeigte eine Bande bei 812 , 83o und bei 3o8o cm^{-1}. Die durch Halogenwasserstoffabspaltung aus Cyclocamphanylchlorid bzw. -fluorid entstandenen Kohlenwasserstoffe waren identisch:

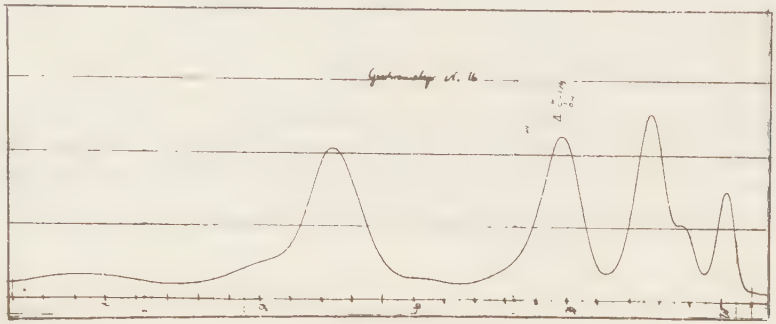
4,25 g (o,o25 Mol) Cyclocamphanylchlorid bzw. 3,9g(o,o25 Mol) Fluorid I wurden in eine Lösung von 1 g Natrium in 2og 2-Butylcyclohexynol gegeben und 3 Stdn. unter Rückfluss erhitzt. Die während dieser Zeit aus dem Reaktionsgemisch heraussublimierte Substanz (ca. 1,5 g) bestand in beiden Fällen aus einem identischen Gemisch von 2 Kohlenwasserstoffen (Verhältnis 3 : 1).

Danach reagiert Cyclocamphanol (endo) mit Fluorwasserstoff unter direkter Veresterung der Hydroxylgruppe ohne Umlagerung zu Cyclocamphanylfluorid.

Mit einem 4-fachen Überschuss von Fluorwasserstoff (Ansatz Nr. 4) wird der Dreiring wieder gespalten und es entstehen drei weitere Fluoride.

Ansatz Nr.	Alkohol	Fluorwasserstoff	Temp.	Reakt. Zeit in Stdn.	Lösungsm. i.com PÄ Sdp. 3o-5o°	Reaktionsprodukt
1.	8,6g (o,1 Mol)	6g (o,3 Mol)	0°	2	loo	vollständiger Umsatz
2.	" "	4g (o,2 Mol)	-7o°	8	"	8o % Umsatz
3.	" "	8g (o,4 Mol)	-7o°	"	"	95 % Umsatz

Wie die gaschromatographische Analyse zeigte bestand das Reaktionsprodukt immer aus mindestens 7 verschiedenen Substanzen. Die Zusammensetzung des Reaktionsgemisches variierte mit den Reaktionsbedingungen. Das Reaktionsgemisch war stark fluorhaltig und das Infrarotspektrum zeigte stets eine starke Atherbande. Gaschromatogramm von Ansatz Nr. 2 s.Gaschromatogramm Nr. 16.



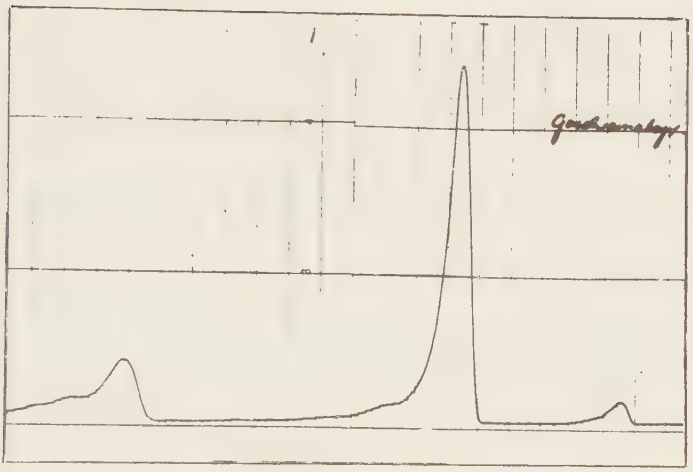
Gaschromatogramm Nr. 16

3. Dicyclopropylcarbinol.

Ansatz Nr.	Alkohol	Fluorwasserstoff	Temp.	Reakt. Zeit in Stdn.	Lösungsm. in ccm PÄ Sdp.30-50°	Reaktionsprodukt
1.	11,2g (o,1Mol)	4g (o,2 Mol)	0°	1	1oo	fluorhaltiges Polymerisat
2.	" "	" "	-15°	o,5	"	fluorhaltiges Polymerisat u.fluorhaltige Substanz
3.	" "	" "	-7o°	2	"	vollständiger Umsatz zu fluorhaltigem Produkt

Wie die gaschromatographis che Analyse (Golay-Kapillarsäule, 25 m Q, 19o°, 1 at.) zeigte, bestand das Reaktionsprodukt aus mehreren Substanzen, deren Retentionszeit jedoch etwa dreimal grösser war, als die von Dicyclopropylcarbinol. Das Reaktionsprodukt konnte unzersetzt destilliert werden. $Sdp._{12}$: 135 - 14o°.

Im Infrarotspektrum ist die Hydroxylbande verschwunden, Banden bei 1o2o und 82o cm^{-1} deuten jedoch noch auf einen Dreiring. Eine mittelstarke Bande bei 11oo cm^{-1} zeigt einen Äther. Das fluorhaltige Reaktionsgemisch zeigte die für eine Doppelbindung charakteristischen Reaktionen. Gaschromatogramm von Ansatz Nr. 3 s. Gaschromatogramm Nr. 17.



Gaschromatogramm Nr. 17

Gaschromatogramm Nr. 18

IV. Die Hydrofluorierung von Cyclobutanderivaten.

1. Cyclobutanol.

a) Darstellung [12].

Cyclopropylcarbinol wurde mit verdünnter Salzsäure umgesetzt und mit 2 n Natronlauge neutralisiert (s.Versuch III, 3c). Nach dreimaliger fraktionierter Destillation des Rohproduktes über eine Kolonne wurde gaschromatographisch einheitliches Cyclobutanol vom Sdp. 122 - 123° erhalten. Ausbeute: 65 % d.Th.

Wie die gaschromatographische Analyse (2 m K-Säule, 7o°, 2 at.) des Rohproduktes zeigte, entstanden bei der Isomerisierung 8o % Cyclobutanol, 2-3 % Cyclopropylcarbinol, 5-1o% Homoallylalkohol und je 5 % Cyclobutyl- und Homoallylchlorid.

Die Identifizierung der Chloride erfolgte mit Hilfe von Vergleichspräparaten. Dazu wurden 3,6 g (o,o5 Mol) Cyclopropylcarbinol mit 13,7 g (o,o5 Mol) Phosphorpentachlorid in 1oo ccm Äther bei 0° 6 Stdn. lang umgesetzt.

b) Umsetzung mit Fluorwasserstoff.

Es wurden jeweils 7,2 g (o,1 Mol) Cyclobutanol mit 4 g (o,2 Mol) Fluorwasserstoff umgesetzt.

Ansatz Nr.	Zusatz	Temp.	Reakt. Zeit in Stdn.	Lösungsm. in ccm CCl_4	Fluoridgemisch
1.	1ccm BF_3	0°	2	1oo	98% Cyclobutylfl. 2% 4-Fluorbuten-1
2.	-	-15°	"	"	99% Cyclobutylfl. 1 % 4-Fluorbuten-1

Wie die gaschromatographische Analyse (1o m K-Säule, 4o°, o,8 at.) zeigte, entstanden bei beiden Ansätzen 1o - 2o % Butadien. Weiterhin konnten gaschromatographisch (4m K-Säule, 1oo°, 1,5 at.) die gleichen Äther nachgewiesen werden wie sie bei der Umsetzung von Cyclopropylcarbinol mit Fluorwasserstoff entstanden waren. Gaschromatogramm von Ansatz Nr. 1 s. Gaschromatogramm Nr. 18.

2. Cyclobuten.

a) Oxidation von Cyclobutanol.

Bei der Oxidation von Cyclobutanol mit Chromtrioxid in einem Wasser/Äthergemisch konnte nach 18 Stdn. Reaktionszeit gaschromatographisch nur ca. 5 % Cyclobutanon nachgewiesen werden.

Die Oxidation mit Chromtrioxid in Eisessig ergab, wie die gaschromatographische Analyse zeigte, neben ca. 2o % Cyclobutanon noch 8o % eines weiteren Produktes. Das Reaktionsgemisch reduzierte ammoniakalische Silbernitratlösung und gab nach dem Ansauren und Destillieren i.Vak. Cyclopropancarbonsäure (identifiziert durch Vergleich des Infrarotspektrums mit dem einer authentischen Probe). Danach handelte es sich bei der zweiten Oxidationsprodukt um Cyclopropylformaldeh d. Das gleiche Ergebnis hatte Demjanow [75] bei der Oxidation von Cyclobutanol mit Chromtrioxid und Schwefelsäure in wässriger Lösung erhalten.

Die Oxidation mit einem Chromtrioxid-Pyridinkomplex[12] ergab nach 16 Stdn. Reaktionszeit ebenfalls keine vollständige Oxidation.

Danach ist die Oxidation von Cyclobutanol für die präparative Darstellung von Cyclobutanon nicht geeignet.

b) Pentaerythrylbromid.

Da sich bei dem in der Literatur [76] beschriebenem Verfahren die Bildung von leicht entflammbaren Phosphorverbindungen nicht vermeiden liess, mussten die Versuchsbedingungen geändert werden:

---

75) N.J.Demjanow u.K.Fortunatow, Ber.dtsch.Chem.Ges. 4o, 4397 (19o7).

76) Vgl. H.B.Schurink, Org.Synth.Coll.Vol. II, S. 476.

25o g (1,84 Mol) i.Vak. getrocknetes Pentaerythrit wurde in einem 1 l Dreihalskolben im Ölbad auf 8o° erhitzt und unter Rühren 1 kg (3,7 Mol) frisch destilliertes Phosphortribromid innerhalb von 3 Stdn. zugetropft. Dabei wurde durch das Reaktionsgemisch Stickstoff geleitet und das entstehende Gasgemisch (Stickstoff, Bromwasserstoff, Phosphorverbindungen usw.) durch einen an dem Rückflusskühler angebrachten Polyäthylenschlauch abgeleitet.

Ohne den Stickstoffstrom zu unterbrechen wurde die Temperatur innerhalb von 8 Stdn. auf 17o° gebracht. Nach 2o Stdn. wurde zu dem gekühlten Reaktionsgemisch 2oo ccm Wasser gegeben und unter Stickstoff auf 8o° erhitzt. Das zuvor feste Produkt wurde dickflüssig. Es wurde in 1,5 l kaltes Wasser gebracht, gut durchgerührt, abgesaugt und mehrmals mit heissem Wasser und zuletzt zweimal mit ca. 3oo ccm kaltem Äthanol gewaschen. Das Rohprodukt wurde dann mit einer Mischung von Äthanol und Aceton im Verhältnis 4 : 1 48 Stdn. in einer Apparatur nach Soxhlet extrahiert.
Schmp.: 157 - 16o°.
Durchschnittliche Ausbeute: 534 g (75 % d.Th.).

c) Methylencyclobutan.

Zunächst wurden die von Roberts [53] angegebenen Versuchsbedingungen genau eingehalten. Die Bildung von Spiropentan konnte dabei jedoch nicht verhindert werden. Es entstanden stets mindestens 3o % Spiropentan und 15 % 2-Methyl-buten-1. Das Verfahren wurde dann vor allem apparativ vereinfacht:

Zu einer Lösung von 15 g Zinkbromid, 4o ccm Äthanol und 8oo ccm Wasser wurden unter Rühren 59o g (9 Mol) Zinkstaub gegeben. Bei einer Ölbadtemperatur von 1oo° wurden druch einen weiten, 1,5 m langen Liebigkühler innerhalb von 2 Stdn. 775 g (2 Mol) Pentaerythrylbromid eingetragen. Das entstandene Kohlenwasserstoffgemisch wurde während der Reaktion zusammen mit etwas Wasser über eine Kolonne in eine auf -15° gekühlte Vorlage abdestilliert. Es wurde mit

Eiswasser gewaschen, über frisch geglühtem Natriumsulfat im Eisschrank getrocknet und gaschromatographisch analysiert (1o m K-Säule, 4o°, o,8 at.). Das Kohlenwasserstoffgemisch bestand durchschnittlich aus:

55 % Methylencyclobutan,
3o % Spiropentan,
15 % 2-Methylbuten-1.

Die drei Kohlenwasserstoffe wurden mit Hilfe der präparativen Gaschromatographie (Bedingungen wie zuvor . Die Retentionszeiten nehmen analog den Siedepunkten [77] in der Reihe 2-Methylbuten-1 ($Sdp._{760}$: 31,19°), Spiropentan ($Sdp._{760}$: 39,03°) und Methylencyclobutan ($Sdp._{760}$: 42,22°) zu) getrennt und ihre Infrarotspektren in Tetrachlorkohlenstoff aufgenommen.

Das Spektrum von 2-Methylbuten-1 zeigte sämtliche für eine unsymmetrische disubstituierte Doppelbindung charakteristische Banden bei 89o, 165o, 178o und 3o85 cm^{-1}. Weiterhin konnten bei der Ozonolyse des Kohlenwasserstoffgemisches (s. Versuch d) neben Cyclobutanon noch Methyläthylketon nachgewiesen werden.

Die Spektren von Spiropentan und Methylencyclobutan zeigten alle die in der Literatur angegebenen charakteristischen Banden [53)78)].

Das Spektrum von Spiropentan zeigte starke Absorptionsbanden bei 87o, 99o, 1o45, 1152, 142o und 3o5o cm^{-1}. Die charakteristischen Banden des Methylencyclobutanspektrums liegen bei 89o, 1o7o, 142o, 168o, 177o und 3o85 cm^{-1}.

---

77) V.A.Slabey, J.Amer.chem. Soc., 68, 1335 (1946).
78) D.W.Scott, H.L.Finke, W.N.Hubbard, J.P.Mc Cullough, M.E.Gross, K.D.Williamson, C.Waddington u. H.M.Huffman, J.Amer.chem.Soc. 72, 4664 (195o).

Nachdem das Kohlenwasserstoffgemisch (111 g = 81 % d.Th.) einmal über eine Kolonne mit Kühlfinger fraktioniert destilliert worden war, bestand die letzte Fraktion (9o g) vom Sdp.$_{760}$: 35 - 4o° aus 8o % Methylencyclobutan,
15 % Spiropentan,
5 % 2-Methylbuten-1.

d) Cyclobutanon.

3o g der Fraktion vom Sdp. 35 - 4o° wurden in Gegenwart von Pyridin in Methylenchlorid bei -7o° ozonisiert [79]. Erhalten wurden 1 g Methyläthylketon (identifiziert durch Vergleich des Infrarotspektrums mit dem einer authentischen Probe) und 15 g gaschromatographisch einheitliches Cyclobutanon vom Sdp. 97 - 1oo°.

e) Cyclobutyldimethylamin [53].

Cyclobutanon wurde zu einer alkoholischen Lösung von Methylamin gegeben, das entstehende Additionsprodukt mit Platindioxid als Katalysator hydriert und mit Ameisensäure und Formaldehyd methyliert.

Aus 3o g Cyclobutanon konnten 3o g (66 % d.Th.) Cyclobutyldimethylamin vom Sdp. 98 - 1oo° erhalten werden.

f) Cyclobuten [53].

Cyclobutyldimethylamin wurde in ätherischer Lösung mit Methyljodid in praktisch quantitativer Ausbeute zu Cyclobutyltrimethylammoniumjodid umgesetzt, aus welchem mit Silberoxid in wässriger Lösung die freie quartäre Ammoniumbase gewonnen wurde. Die Base wurde bei einem Druck von 7o mm und einer Temperatur von 14o° zersetzt. Das entstehende Cyclobuten wurde von dem ebenfalls entstehenden Trimethylamin durch Waschen mit verdünnter Salzsäure befreit, in einer kleinen Kühlfalle bei -7o° kondensiert und ausgewogen. Aus 25 g (o,1 Mol) Ammoniumsalz konnten so 3,5 g (7o % d.Th.) kondensiertes Cyclobuten erhalten werden.

---

79) J.M.Conia, P.Leriverend u.J.C.Rigoll, Bull.Soc.chim. France 1961, 18o3.

g) Umsetzungen mit Fluorwasserstoff.

Das kondensierte Cyclobuten 3,5 g (o,o7 Mol) wurde in loo ccm trockenen, auf -2o° gekühlten Tetrachlorkohlenstoff destilliert und bei -2o° 4 Stdn. mit 3,8 g (o,14 Mol) Fluorwasserstoff umgesetzt. Es wurde mit eiskalter Natriumbicarbonatlösung und Eiswasser gewaschen und über Natriumsulfat im Eisschrank getrocknet. Wie die gaschromatographische Analyse (lo m K-Säule, 4o°, o,8 at) zeigte, war kein Umsatz eingetreten.

Die Lösung von Cyclobuten in Tetrachlorkohlenstoff wurde dann lo Stdn. bei 0° mit 7,6 g (o,28 Mol) Fluorwasserstoff zur Reaktion gebracht. Die gaschromatographische Analyse (Bedingungen wie zuvor) ergab einen Umsatz von ca. lo %. Entstanden war ein Fluoridgemisch aus ca. 99 % Cyclobutylfluorid (ca. o,4 g) und 1-2 % 4-Fluorbuten-1. Weiterhin konnte Butadien nachgewiesen werden (vgl. hierzu Versuch III, 1b). Cyclobutylfluorid wurde noch mit Hilfe seines Infrarotspektrums identifiziert.

V. Darstellung von Fluormethylcyclopropylketon.

a) Cyclopropancarbonsäurechlorid und Diazomethan.

31,2 g (o,3 Mol) Cyclopropancarbonsäurechlorid [57] wurden in 1oo ccm absol. Äther gelöst und unter Feuchtigkeitsausschluss, Eiskühlung und Rühren zu 1,3 l einer gut getrockneten ätherischen Diazomethanlösung (≙ o,65 - o,78 Mol Diazomethan) innerhalb von 3 Stdn. zugetropft. Die Temperatur wurde dann langsam auf Raumtemperatur gebracht und noch 12 Stdn. stehengelassen. Der Äther wurde i.Vak. abdestilliert. Der Rückstand erstarrte bei ca. -5° zu gelben Nadeln.

Ausbeute: 31 g (93 % d.Th.).

b) Umsetzung von Diazoketon mit Fluorwasserstoff.

Zunächst wurde analog der Darstellung von 1-Fluorheptanon-2 aus dem entsprechenden Diazoketon und Fluorwasserstoff verfahren [8o].

Aus 33,3 g (o,3 Mol) Diazoketon wurden o,7 g (2,3 % d. Th.) Fluormethylketon vom Sdp.$_{55}$ 58 - $6o^{\circ}$ und ca. 25 g fluorhaltiges Polymerisat erhalten.

In einem weiteren Versuch wurden 33,3 g (o,3 Mol) Diazoketon in 5o ccm trockenem Methylenchlorid gelöst und zu einer auf $-7o^{\circ}$ gekühlten Lösung von 12 g (o,6 Mol) Fluorwasserstoff in 15o ccm Methylenchlorid innerhalb von 3 Stdn. zugetropft. Nachdem das Reaktionsgemisch nach der Entfernung des Kältebades die Temperatur von 0° erreicht hatte, wurde wie zuvor aufgearbeitet.

Erhalten wurden 1,5 g (5 % d.Th.) Fluormethylcyclopropylketon. Weiterhin wurden noch o,5 g Chlormethylcyclopropylketon (s.S.199) isoliert.

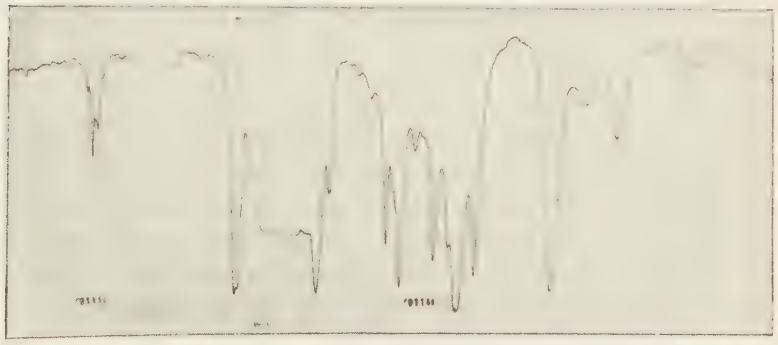
Von zahlreichen weiteren Versuchen brachte der folgende Versuch die höchsten Ausbeuten an Fluormethylcyclopropylketon.

8o) E.D.Bergmann u.J.R.Ikan, Chem.and Ind. 1957, 394.

Das aus 31,2 g (o,3 Mol) Cyclopropylcarbonsäurechlorid und 1,3 l Diazomethanlösung dargestellte Diazoketon wurde nicht isoliert. Die ätherische Lösung wurde durch Abdestillieren des Äthers i.Vak. auf ca. 5oo ccm eingeengt und nach dem Trocknen über frisch geglühtem Natriumsulfat in einen 1 l Dreihalskolben gebracht. Bei 0° wurden innerhalb von 2o Minuten 18 g (o,9 Mol) Fluorwasserstoff zugetropft und die Temperatur langsam auf $4o^{\circ}$ gebracht. Nachdem die Stickstoffentwicklung abgeklungen war, wurde wie zuvor aufgearbeitet. Ausbeute: 8,2 g (26 % d.Th.) bezogen auf Cyclopropancarbonsäurechlorid. Es wurden noch 1,5 g Chlormethylcyclopropylketon isoliert.

Das Keton war stark fluorhaltig und gab keine positive Baeyersche-Probe. Tetranitromethan ergab keine Gelbfärbung.

Das Infrarotspektrum zeigt im Vergleich zum Chlormethylcyclopropylketon eine nach höheren Wellenzahlen verschobene, leicht aufgespaltene Carbonylbande: Chlormethylcyclopropylketon $\nu_{C=O}$ = 17oo cm^{-1}, Fluormethylcyclopropylketon $\nu_{C=O}$ = 174o cm^{-1}. Eine Bande bei lo45 cm^{-1} zeigt die C-F-Schwingung. Banden bei 812 cm^{-1} und lol2 cm^{-1} zeigen den Dreiring.



Infrarotspektrum von Fluormethylcyclopropylketon

Infrarotspektrum von Chlormethylcyclopropylketon

2,4-Dinitrophenylhydrazon.

Es wurde nach dem gleichen Verfahren wie das 2,4-Dinitrophenylhydrazon von 2-Methyldicyclopropylketon dargestellt (s.S.148). Aus einer Äthanol- Acetonmischung kristallisierte das Hydrazon in Form von goldgelben Prismen. Schmp.:131-132°.

Analyse:

5,3oo mg Substanz 9,o8o mg CO_2 1,838 mg H_2O

$C_{11}H_{11}O_4N_4F$ (282,22) ber: 46,81 % C 3,92 % H

gef: 46,75 % C 3,88 % H

c) Cyclopropancarbonsäurefluorid.

Versuche Cyclopropancarbonsäurefluorid durch Umsetzung von Cyclopropancarbonsäurechlorid mit Kaliumfluorid zu synthetisieren ergaben auch bei mehrfachem Kaliumfluoridüberschuss bei 12o° und 3o Stdn. Reaktionszeit maximal nur 3o % Säurefluorid. Deshalb wurde ähnlich wie bei der Darstellung von Acetylfluorid [81] verfahren:

---

81) A.N. Nesmejanow u.F.d. Kahn, Ber.dtsch.chem.Ges. 67, 37o (1934).

43 g (o,5 Mol) Cyclopropancarbonsäure wurden mit 15 g (o,25 Mol) Kaliumfluorid auf 15o° erwärmt und unter Rühren 35 g (o,25 Mol) Benzoylchlorid zugetropft. Das entstehende Cyclopropancarbonsäurefluorid wurde dabei laufend über eine kurze Kolonne aus der Reaktionsmischung herausdestilliert. Während 4 Stdn. Reaktionszeit wurden so 16 g Rohprodukt erhalten. Nach erneuter fraktionierter Destillation über eine kurze Kolonne konnten 12 g (54 % d.Th.) reines Cyclopropancarbonsäurefluorid vom Sdp. 8o - 81° erhalten werden. Das Säurefluorid stellte eine farblose an der Luft rauchende Flüssigkeit dar, die sich bereits beim längeren Stehenlassen im verschlossenen Kolben zersetzte. Bei Wasserzugabe entstand fast augenblicklich Cyclopropancarbonsäure. Das Infrarotspektrum zeigt die für Säurefluoride im Vergleich zu den Säurechloriden nach höheren Wellenzahlen verschobene Carbonylbande: Cyclopropancarbonsäurefluorid $\nu_{C=O}$ = 184o cm^{-1}, Cyclopropancarbonsäurechlorid $\nu_{C=O}$ = 1785 cm^{-1}.

d) Cyclopropancarbonsäurefluorid und Diazomethan.

11 g (o,125 Mol) Cyclopropancarbonsäurefluorid wurden unter Feuchtigkeitsausschluss und Rühren bei Raumtemperatur zu 17o ccm gut getrockneter ätherischer Diazomethanlösung (≙ o,o9 Mol Diazomethan) langsam zugetropft. Die gelbe Farbe der Lösung hellte sich unter Stickstoffentwicklung auf. Zum Reaktionsgemisch wurden noch 1 g (o,o5 Mol) Fluorwasserstoff zugegeben und über Nacht stehengelassen. Es wurde wie bei Versuch 5b aufgearbeitet.
Ausbeute: 1 g (8 % d.Th.) Fluormethylcyclopropylketon.

e) Chlormethylcyclopropylketon.

Aus 62,5 g (o,6 Mol) Cyclopropancarbonsäurechlorid und 2,6 l (≙ 1,3 - 1,6 Mol Diazomethan) gut getrockneter ätherischer Diazomethanlösung wurde wie beschrieben Diazoketon bereitet. Zu der ätherischen Diazoketonlösung wurden unter Wasserkühlung und starkem Rühren 115 g (≙ 1,2 Mol) konz. Salzsäure innerhalb von 3o Minuten zugegeben. Nachdem noch 2 Stdn. unter Rückfluss erhitzt worden war, wurde die ätherische Schicht mit Wasser und Natriumbicarbonatlösung gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und der Äther bei

Normaldruck über eine Kolonne abdestilliert. Der Rückstand wurde i.Vak. fraktioniert destilliert.

Erhalten wurden 57 g (8o % d.Th.) Chlormethylcyclopropylketon vom Sdp.$_{12}$:53 - 54°.

Analyse:

4,746 mg Substanz		8,915 mg CO_2	2,61o mg H_2O
C_5H_7OCl (118,57)	ber:	51,o3 % C	5,96 % H
	gef:	51,26 % C	6,16 % H

lo,558 mg Substanz 12,66o mg AgCl

ber: 29,63 % Cl gef: 29,9o % Cl

Das Infrarotspektrum zeigt die für den Dreiring charakteristischen Banden bei 815 und 1o25 cm^{-1}. Eine Bande bei 725 cm^{-1} zeigt vermutlich die C-Cl-Schwingung (s.Infrarotspektrum S.198).

2,4-Dinitrophenylhydrazon (es wurde analog dem 2,4-Dinitrophenylhydrazon des Fluorketons dargestellt). Aus einem Äthanol- Acetongemisch kristallisierte es in goldgelben Kristallen vom Schmp. 126 - 127°.

f) Umsetzung von Chlormethylcyclopropylketon mit Kaliumfluorid.

47,5 g (o,4 Mol) Chlormethylcyclopropylketon wurden innerhalb von 2 Stdn. zu einer stark gerührten Suspension von 46,5 g (o,8 Mol) i.Vak. frisch getrockneten, fein pulverisierten Kaliumfluorid in 3oo g Diäthylenglykol bei einer Ölbadtemperatur von 15o° zugetropft und noch 2o Stdn. bei dieser Temperatur gerührt.

Das Fluormethylcyclopropylketon wurde dann i.Vak. über eine Kolonne direkt aus dem Reaktionsgemisch herausdestilliert. Ausbeute: 9 g (21 % d.Th.).

Da nur ein Versuch durchgeführt wurde, besteht die Möglichkeit bei Variation der Reaktionsbedingungen die Ausbeute an Fluormethylcyclopropylketon zu verbessern.

g) Fluormethylcyclopropylcarbinol.

15,5 g (o,15 Mol) Fluormethylcyclopropylketon wurden bei Raumtemperatur zu einer gerührten Suspension von 2,2 g (o,o6 Mol) Lithiumaluminiumhydrid in 15o ccm absol. Äther innerhalb von 1 Stde. zugetropft. Nachdem noch 2 Stdn. unter Rückfluss erhitzt worden war wurde wie bei Versuch II,1 aufgearbeitet. Wie die gaschromatographische Analyse (Golay-Kapillar-Säule, 25 m Q, 1oo°, o,3 at.) zeigte, war bei der Reduktion ein Nebenprodukt von ca. 5 % entstanden, bei dem es sich vermutlich um 1-Fluorpentanol-2 handelt (vgl. auch Versuch II,1).

Durch fraktionierte Destillation über eine Kolonne konnte gaschromatographisch reines Fluormethylcyclopropylcarbinol erhalten werden.
$Sdp._{3o}$: 58 - 6o°. Ausbeute: 11 g (7o % d.Th.).

Analyse:

3,6o5 mg Substanz	7,6o mg CO_2	2,84 mg H_2O	2,56 ccm n/5o $Th(NO_3)_4$	
C_5H_9OF (1o4,12) ber:	57,67 % C	8,71 % H	18,25 % F	
gef:	57,54 % C	8,8o % H	17,95 % F	

Das Infrarotspektrum zeigte die für den Dreiring charakteristische Bande bei 82o und 1o2o cm^{-1}. Die für eine Doppelbindung charakteristischen Nachweise waren negativ.

h) Umsetzung von Fluormethylcyclopropylcarbinol mit Bromwasserstoffsäure.

Durch Umsetzung von Fluormethylcyclopropylcarbinol mit 6o %iger Bromwasserstoffsäure, bzw. 6o %iger Bromwasserstoffsäure und Zinkbromid konnte kein 1-Fluor-5-Brom-penten-2 erhalten werden. Die Reaktionsprodukte konnten nicht identifiziert werden.

Lebenslauf

Am 4. Juli 1935 wurde ich, Heinz Eggensperger, als Sohn des Angestellten Julius Eggensperger und seiner Ehefrau Agnes, geb. Schraudolf, in Kirchhausen Krs. Heilbronn geboren. Von 1941 bis 1945 besuchte ich die Volksschule in Dahenfeld Krs. Heilbronn. Am 27. Februar 1954 legte ich am Robert-Mayer-Gymnasium das Abitur ab und begann im Sommersemester 1954 das Studium der Chemie, Mineralogie und Physik an der Universität Tübingen. Ab Sommersemester 1956 studierte ich nur noch Chemie, bestand am 19. November 1957 die Diplom-Vorprüfung und am 22. Juni 1960 die mündliche Prüfung des Diplomhauptexamens. Vom Oktober 1960 bis Mai 1961 führte ich am Pharm.-Chem. Institut der Universität Tübingen meine Diplomarbeit aus und begann anschließend an demselben Institut mit der Doktorarbeit. Seit 28. Januar 1961 bin ich verheiratet.

Meine akademischen Lehrer außer Herrn Professor W. Hückel waren die Herren Professoren H. Hellmann, Eu. Müller, G. Wittig und Herr Privatdozent Dr. M. Hanack (organische Chemie), K. Brodersen, W. Rüdorff (anorganische Chemie), G. Kortüm (physikalische Chemie), W. Kossel, G. Möllenstedt, H. Krüger (Physik), W. von Engelhardt, R. Mosebach, K. Spangenberg (Mineralogie).

Heinz Eggensperger